ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE
UND
VEREIN ÖSTERREICHISCHER CHEMIKER

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
APR 10 '59

HERAUSGEGEBEN VON
E. HAYEK O. KRATKY F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. KUFFNER

90. BAND, 1. HEFT
MIT 21 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN AM 27. FEBRUAR 1959)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1959

Mh. Chem.

Monatshefte für Chemie

1. Die Monatshefte für Chemie werden ab Band **85** (1954) gemeinsam von der Math.-Naturw. Klasse der Österr. Akademie der Wissenschaften und dem Verein Österr. Chemiker herausgegeben. Vom gleichen Zeitpunkt an wird die Ausgabe der Abt. II b der Sitz.-Ber. d. Math.-Naturw. Kl. d. Öst. Akad. d. Wiss. eingestellt, so daß die bisherige Doppelzitierung entfällt.

2. Mitglieder des Vereins Österr. Chemiker haben das Recht zu verbilligtem Bezug der Mh. Chem. Näheres ist beim Sekretariat des VÖCh, Wien I, Eschenbachgasse 9, zu erfragen.

3. Die Zeitschrift erscheint in einzelnen Heften, die in der zweiten Hälfte der Monate Februar, April, Juni, August, Oktober und Dezember ausgegeben werden; die während eines Jahres erschienenen Hefte bilden einen Band. Der Preis eines Heftes richtet sich nach Umfang und Herstellungskosten.

4. Als Beiträge kommen nur Originalarbeiten bis zu höchstens 20 Druckseiten in Betracht. Jeder Arbeit soll eine kurze Inhaltsangabe (bis zu 15 Zeilen) vorangestellt sein. Das Institut, aus dem die Arbeit stammt, oder die Adresse des Verfassers muß genannt sein. Polemische Arbeiten werden nur aufgenommen, insoweit sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten.

5. Der Text soll so kurz als nur möglich gefaßt sein; Abbildungen, Tabellen sind auf das Äußerste zu beschränken, chemische und mathematische Formeln sind möglichst raum- und zeilensparend zu gestalten. Den Titel bitten wir von vorneherein in der in den Mh. üblichen Form zu schreiben. Zitate nach dem Muster: Mh. Chem. **80**, 233 (1949). Zweckmäßige Verwendung von Kleindruck, besonders für experimentelle Teile, und gute Textierung von Abbildungen und Tabellen helfen Raum sparen.

6. Alle Manuskripte sind an den Schriftleiter Prof. Dr. *F. Kuffner*, Wien IX, Währinger Straße 38 (Tel. 32 26 25) zu senden, der den Tag des Posteinganges bestätigt; dagegen sind alle geschäftlichen Mitteilungen an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, Tel. 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien, zu richten.

Die Herausgeber prüfen die Manuskripte und entscheiden über die Aufnahme. Die Drucklegung erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufs, insoweit die Korrekturen pünktlich erledigt werden (s. Ziff. 9).

7. Kurze Mitteilungen (bis zu 4 Druckseiten), die als solche zu bezeichnen sind, werden, sofern ihr Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, außerhalb der normalen Reihenfolge in das jeweils nächste Heft aufgenommen. Für Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziff. 6.

8. Grundsätzlich werden nur Arbeiten aufgenommen, die nirgends vorher, weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, eine in den Mh. Chem. gedruckte Arbeit auch nachträglich nicht anderswo zu veröffentlichen. Mit der Annahme des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag über. Es ist ferner nur mit ausdrücklicher Genehmigung des Verlages gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus, z. B. Abbildungen oder Tabellen, herzustellen.

9. Die Verfasser erhalten die Umzeichnungen der Abbildungen und eine Fahnenkorrektur. Die Umzeichnungen sind beschleunigt zu korrigieren; die Fahnenkorrektur ist mit den eingeklebten Ätzabzügen der Abbildungen und dem Manuskript an den Verlag zurückzusenden. Unpünktlichkeit einzelner Autoren in der Erledigung von Korrekturen darf die regelmäßige Ausgabe der Hefte nicht stören: verspätet einlaufende Korrekturen können daher die Einreihung der Arbeit in das nächste Heft zur Folge haben. Korrekturen, die von nachträglichen Änderungen des Manuskripttextes herrühren und 10% der Satzkosten überschreiten, werden dem Autor in Rechnung gestellt. Revisionen werden grundsätzlich nicht geliefert.

10. Die Verfasser erhalten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Bis zur Gesamtzahl von 125 werden Sonderdrucke nur dann geliefert, wenn sie beim Verlag bei der Rücksendung der Fahnen bestellt wurden; die Kosten hiefür sind dort im eigenen Interesse vorher zu erfragen.

11. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausschließlich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Inhaltsverzeichnis

90. Band / 1. Heft

Physikalische, anorganische und analytische Chemie

Seite

Alamelu, S. und **C. V. Suryanarayana.** Über die Viskosität wäßriger Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid 36

Hayek, E., F. Lorenz, H. Schimann und **H. Ude.** Fällungsvorgänge als Ursache chromatographischer Fixierung anorganischer Ionen 49

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Zur Biogenese des Angiospermenlignins

Von

K. Kratzl* und **K. Buchtela**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 22. November 1958)

Da im Angiospermenlignin Syringyl- neben Guajacylbausteinen vorkommen, wurde für die Äthanolyse eine einfache, nur zu zwei definierten Abbauverbindungen (Aryl-methyldiketone) führende Methode entwickelt.

Es wird die Darstellung eines Mischdehydrierungspolymerisates aus Coniferylalkohol und Sinapinalkohol-(3-^{14}C) beschrieben. Aus den Ergebnissen der Äthanolyse konnte auf die Möglichkeit des Einbaues der Syringylbausteine als β-Aryläthertypen geschlossen werden.

In einer früheren Arbeit wurde die Isolierung von Vanilloyl-acetyl-(3-^{14}C) aus Äthanolysaten von ^{14}C-Implantaten in Fichtenästchen beschrieben[1]. Um jenes Verfahren auch für Versuche mit Laubholzlignin anwenden zu können, wurde eine Methode zur Anreicherung und Trennung von Vanilloylacetyl und Syringoylacetyl entwickelt. Zu diesem Zweck wurde das Gemisch der Phenylpropanketone und -ketole mit Eisen(III)-chlorid zu den Aryl-methyldiketonen oxydiert und diese papierchromatographisch unter Verwendung von Wasser-Benzin (Sdp. 100—110°)-Chloroform-Methanol (5:7:3:1) getrennt. Die Isolierung der Diketone erfolgte in Form der Nickelsalze der Dioxime. Diese Verbindungen sind für Aktivitätsmessungen und weitere Reinigung bestens geeignet. Die erhaltenen reinen Diketone können nun zwecks genauer Lokalisierung des markierten C-Atoms weiter abgebaut werden.

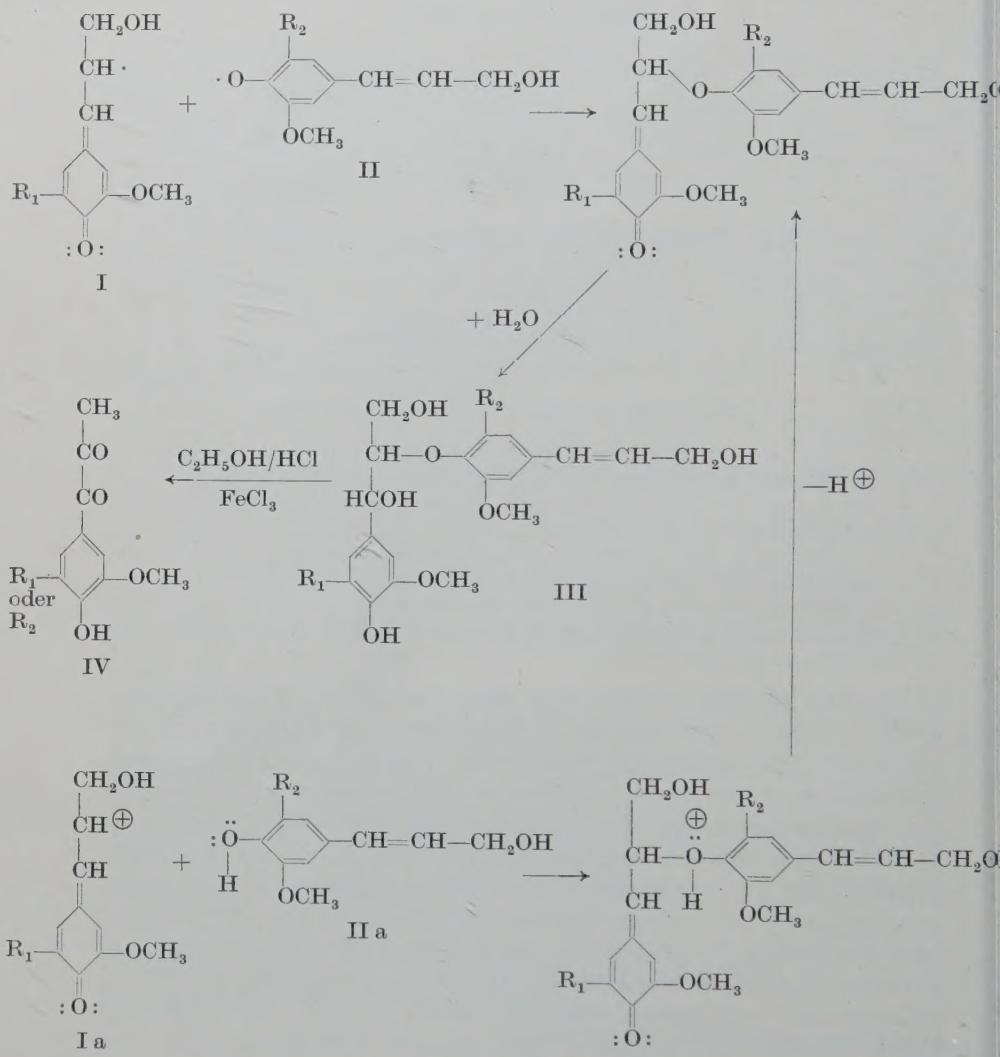
Nach *Freudenberg*[2] wird das Lignin der dicotylen Angiospermen durch eine enzymatisch katalysierte Mischdehydrierungspolymerisation

* Herrn Doz. Dr. *H. Sadler* (Techn. Hochschule Wien) zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *K. Kratzl, G. Billek, E. Klein* und *K. Buchtela*, Mh. Chem. **88**, 721 (1957).

[2] *K. Freudenberg, H. Reznik, W. Fuchs* und *M. Reichert*, Naturwiss. **42**, 29 (1955).

Dehydrierungsversuche mit Sinapinalkohol



$R_1 = R_2 = OCH_3$: mögliches Zwischenprodukt bei der Dehydrierung von Sinapinalkohol (I, Ia; II, IIa; III).

$R_1 = R_2 = H$: Dehydrierungspolymerisat (DHP) aus Coniferylalkohol; liefert bei der Äthanolyse Vanilloylacetyl (IV).

$R_1 = OCH_3 \cdot R_2 = H$: Mischdehydrierungspolymerisat; liefert bei der Äthanolyse Syringoylacetyl; falls die Seitenkette von II in oxydierter (äthanolysierbarer) Form vorliegt, werden beide Diketone gebildet (IV).

der Aglucone der Cambialsaftglykoside, also von Coniferylalkohol und Sinapinalkohol, gebildet. Bei der enzymatischen Dehydrierung von Sinapinalkohol allein mit einer aus Champignons gewonnenen Laccase wurde als einziges dimeres Produkt Syringaresinol erhalten. Sinapinalkohol erleidet durch die Laccase eine tiefgreifende Veränderung. Als Endprodukt der Dehydrierung konnte das Dimethoxy-p-chinon nachgewiesen werden[3]. Analog wie beim Coniferylalkohol[4] läßt sich auch das bei der enzymatischen Dehydrierung von Sinapinalkohol in erster Stufe postulierte Chinonmethidradikal in mehreren mesomeren Grenzstrukturen anschreiben[5, 6], die eine Möglichkeit zur Bildung einer C—O—C-Verknüpfung und damit das Auftreten von dimeren oder polymeren Folgeprodukten wahrscheinlich erscheinen lassen.

Sinapinalkohol wurde nun der enzymatischen Dehydrierung unterworfen. Als Ferment diente eine aus Speisechampignons gewonnene rohe Laccase. Die Reaktion wurde in verd. wäßriger Lösung bei pH 7 unter schwacher Belüftung (Durchleiten von Sauerstoff) ausgeführt. Zur Isolierung der Zwischenprodukte wurde die wäßrige Lösung mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Bei der Äthanolyse dieses Extraktes konnten alle *Hibbert*schen Bausteine des Syringyltyps papierchromatographisch nachgewiesen werden. Da Sinapinalkohol gegen Luftoxydation sehr empfindlich ist, können diese Typen auch spontan entstanden sein. Da nun nach *Adler* eine Verbindung vom β-Aryläthertyp das äthanolysierbare Strukturelement darstellt, zeigt es sich, daß unter den Zwischenprodukten der enzymatischen Dehydrierung des Sinapinalkohols eine dem *Freudenberg*schen „sekundären Baustein III" (Formel III) nahestehende Verbindung vorhanden sein könnte. Eine Isolierung und Reindarstellung dieses Körpers gelang uns bisher nicht. Ein DHP, wie etwa beim Coniferylalkohol, wurde nicht erhalten. Es trat nur eine geringe Fällung auf.

Mischdehydrierungspolymerisation von Coniferylalkohol und Sinapinalkohol

Als Komponente für die enzymatisch katalysierte Mischpolymerisation mit Coniferylalkohol wurde Sinapinalkohol-(3-^{14}C) durch Reduktion des Acetylsinapinsäurechlorids-(3-^{14}C) mittels Lithiumaluminiumhydrid dargestellt. Syringaaldehyd-(carbonyl-^{14}C) wurde nach *Kratzl* und *Billek*[7] erhalten.

[3] *K. Freudenberg*, in: Fortschr. Chem. org. Naturstoffe **11**, 43 (1954).
[4] *K. Freudenberg*, Angew. Chem. **68**, 84 (1956).
[5] *K. Freudenberg, J. H. Harkin, M. Reichert* und *T. Fukuzumi*, Chem. Ber. **91**, 581 (1958).
[6] *E. Adler*, Vortrag IV. Internat. Biochem. Kongreß, Wien 1958.
[7] *K. Kratzl* und *G. Billek*, Mh. Chem. **85**, 845 (1954).

Ein Gemisch von Sinapinalkohol und Coniferylalkohol gibt unter Einwirkung von Pilzlaccase ein DHP, das in gewissen Eigenschaften dem Lignin dicotyler Angiospermen nahesteht.

Aus 3 g Coniferylalkohol und 1,5 g Sinapinalkohol-(3-^{14}C) (2321 Zerf./mg. min, 487 000 Zerf./mMol. min) wurden 3,2 g DHP erhalten. Aus der spezifischen Aktivität des Dehydrierungspolymerisates (872 Zerf./mg. min) läßt sich errechnen, daß dieses zu 37,5% aus Sinapinalkohol und 62,5% aus Coniferylalkohol gebildet wurde. Es wurden also bei diesem Versuch unter diesen speziellen Bedingungen etwa 80% des Coniferylalkohols und 66% des Sinapinalkohols enzymatisch polymerisiert. Die Äthanolyse und weitere Aufarbeitung erfolgte analog dem oben erwähnten Verfahren zum Abbau des Buchenholzlignins. Das Nickelsalz des Dioxims des Syringoylacetyls-(3-^{14}C) zeigte eine Aktivität von 1690 Zerf./mg. min (955 000 Zerf./mMol. min), dies entspricht also annähernd der spezifischen molaren Aktivität des eingesetzten Sinapinalkohols-(3-^{14}C). Die geringfügige Aktivität des Nickelsalzes des Vanilloylacetyldioxims (etwa 8 Zerf./mg. min) ist nur durch aktive Verunreinigung hervorgerufen.

Damit ist gezeigt, daß bei der Mischdehydrierungspolymerisation von Coniferylalkohol und Sinapinalkohol die letztere Verbindung so eingebaut wird, daß aus ihr äthanolysierbare Strukturelemente entstehen. Dies kann durch eine Reaktion zwischen den Chinonmethidradikalen I und II oder den Kryptoionen I a und II a zu III erklärt werden.

Bei der Äthanolyse werden, je nach der in I vorhandenen Gruppierung, Vanilloylacetyl oder Syringoylacetyl gebildet. Falls I aus Sinapinalkohol und II aus einem in der Seitenkette oxydierten Coniferylalkohol gebildet wird, können bei der Äthanolyse beide Diketone entstehen.

Die Untersuchung von Angiospermenlignin soll Antwort auf die Frage nach den Zusammenhängen zwischen den beiden Phenylpropantypen der Vanillin- und Syringareihe geben.

Bei der Untersuchung von Bambuslignin findet *Higuchi*[8] eine Abhängigkeit des Mengenverhältnisses obgenannter Bausteintypen vom Verholzungsgrad. Bei älteren Pflanzen wird Syringaaldehyd als Hauptprodukt des oxydativen Abbaus erhalten.

Brown und *Neish*[9] haben die „Verdünnungsgrade" der Radioaktivität nach Einbau ^{14}C-markierter Ligninprogenitoren und anschließendem oxydativem Abbau des Holzes untersucht. Sie fanden bei der Verabreichung von markierter Shikimisäure, ebenso wie bei der Zugabe von markiertem Phenylalanin, eine gleichmäßige Verteilung

[8] *T. Higuchi*, Physiol. Plantarum **10**, 633 (1957).

[9] *S. A. Brown* und *A. C. Neish*, Canad. J. Biochem. Physiol. **32**, 170 (1954); **33**, 948 (1955); Nature **175**, 688 (1955).

der Aktivität auf die beim oxydativen Abbau erhaltenen Phenolaldehyde. Die Einführung von Hydroxy- und Methoxygruppierungen in den aromatischen Kern scheint somit in der pflanzlichen Zelle leicht möglich zu sein. Ob dieser Umbau vor oder nach der Polymerisationsreaktion stattfindet, kann nicht ohne weiteres entschieden werden. Die gleichmäßige Verteilung der Aktivität auf die Aldehydfraktionen spricht für eine Umwandlung vor der Polymerisation.

Antwort auf diese Fragen könnte ein Abbau aktiver Hölzer bei verschiedenen Verholzungsgraden der Pflanze geben. Durch Anwendung des in vorliegender Arbeit angegebenen Äthanolyseverfahrens auf aktive Buchenholz-Infusionen ist insofern eine günstige Methode gegeben, da die erhaltenen Abbauprodukte (Phenylpropanketone) einem für Lignin typischen Strukturelement (β-Aryläther-struktur) entstammen. Versuche dieser Art sind in Arbeit.

Experimenteller Teil

Sinapinalkohol-(3-^{14}C)

Sinapinsäure-(3-^{14}C): 351 mg Syringaaldehyd-(carbonyl-^{14}C) mit einer spezif. Aktivität von $3{,}28 \cdot 10^6$ Zerf./mg. min, 600 mg Malonsäure und zwei Tropfen frisch destill. Anilin wurden in 1,2 ml Pyridin 4 Stdn. auf 60° erwärmt. Danach wurde in verd. HCl gegossen und nach guter Kühlung abgesaugt. Ausb. 402 mg (= 93% d. Th.). Schmp. 192°.

Acetylsinapinsäure-(3-^{14}C): 402 mg vorstehender Säure wurden mit 1 ml Essigsäureanhydrid und 1,2 ml Pyridin 1 Stde. auf 100° erwärmt. Anschließend wurde im Vak. zur Trockene gedampft und aus Eisessig/Wasser umkristallisiert. Ausb. 436 mg (= 90% d. Th.). Schmp. 187°

Acetylsinapinsäurechlorid-(3-^{14}C): 436 mg Acetylsinapinsäure-(3-^{14}C) wurden mit 7 ml $SOCl_2$ 2 Stdn. auf 60—65° erwärmt. Danach wurde im Vak. zur Trockene gedampft, der Rückstand in Benzol gelöst und dieses erneut abgedampft. Nach Umkristallisieren aus Benzol wurden 378 mg (= 81% d. Th.) vom Schmp. 148—150° erhalten.

Sinapinalkohol-(3-^{14}C): Zur Weiterverarbeitung wurde vorstehendes Säurechlorid mit 3,622 g inaktivem Acetylsinapinsäurechlorid verdünnt, in 40 ml Benzol und 100 ml Äther gelöst und auf 0° gekühlt. Unter kräftigem Rühren und Durchleiten von trockenem reinem Stickstoff wurden im Verlauf von 2 Stdn. 950 mg Lithiumaluminiumhydrid in 100 ml Äther zutropfen gelassen. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt weitere 2 Stdn. gerührt, langsam auf Zimmertemp. erwärmt und über Nacht stehen gelassen. Das gelblich gefärbte Anlagerungsprodukt wurde abgesaugt und anschließend in kleinen Anteilen in eine gut gekühlte und mit Äther überschichtete Lösung von 2,7 g Ammoncarbonat in 15 ml Wasser eingetragen. Die äther. Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Lösung mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem die Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet worden war, wurde unter vermindertem Druck im Stickstoffstrom eingedampft, der ölige Rückstand in Chloroform aufgenommen und der Sinapinalkohol durch Zugabe von Petroläther gefällt. Ausb. 1,51 g (= 50,3% d. Th.). Spezifische Aktivität: 2321 Zerf./mg. min.

Enzymatische Dehydrierung eines Gemisches aus Coniferylalkohol und Sinapinalkohol-(3-^{14}C)

In 5 l Phosphatpufferlösung nach *Sörensen* vom pH 7 wurden 3 g Coniferylalkohol und 1,5 g Sinapinalkohol-(3-^{14}C) (spezif. Aktivität 2321 Zerf./mg. min) gelöst und anschließend 1 g Pilzenzym eingetragen. Nach der Zugabe des Enzyms wurde bei Zimmertemp. Sauerstoff in schwachem Strome durch die Lösung geleitet. Schon nach kurzer Zeit trat Trübung ein. Nach drei Tagen wurde der Niederschlag abzentrifugiert. Der in feuchtem Aceton lösliche Anteil konnte mit Wasser wieder ausgefällt werden. Im so gereinigten und anschließend getrockneten Dehydrierungspolymerisat konnte kein Stickstoff nachgewiesen werden. Das hellbraune Endprodukt fiel in einer Ausbeute von 3,2 g (= 70%) an und hatte eine spezif. Aktivität von 872 Zerf./mg. min.

Aus der Aktivität kann errechnet werden, daß das DHP zu 37,5% aus Sinapinalkohol-(3-^{14}C) und zu 62,5% aus Coniferylalkohol gebildet worden war.

Äthanolyse

Bei der Äthanolyse nach *Hibbert* von 3,2 g DHP wurden 102,4 mg „distillable oil" erhalten.

Bei der Oxydation mit Eisen(III)-chlorid[1] konnte das Gemisch der Nickelsalze der beiden Diketondioxime in einer Ausbeute von 30 mg erhalten werden.

Trennung der Abbauprodukte

Nach der Zersetzung der Nickelsalze wurden die Diketone papierchromatographisch getrennt. Zu diesem Zweck wurde die Substanz als Streifen am Start des Chromatogramms aufgetragen. Als bewegliche Phase diente ein Gemisch von Benzin : Wasser : Chloroform : Methanol, 7 : 5 : 3 : 1. Die mit Äthanol eluierten Diketone wurden neuerlich als Nickelsalze der Diketodioxime gefällt. Die Aktivität der Nickelsalze wurde in endlicher Schichtdicke auf Aluminiumplättchen gemessen. Diese Präparate wurden durch Sedimentation einer äther. Suspension erhalten.

	Menge	Zerf./ mg · min	Totale Aktivität Zerf./min	Zerf./ mMol · min
Sinapinalkohol-(3-^{14}C)	1,5 g	2321	$3{,}48 \cdot 10^6$	$487 \cdot 10^3$
Coniferylalkohol	3,0 g	0	0	0
DHP	3,2 g	872	$2{,}79 \cdot 10^6$	—
Nickelsalz des Syringoylacetyldioxims	14,3 mg	1690	24200	$955 \cdot 10^3$
Nickelsalz des Vanilloylacetyldioxims	18,6 mg	8	149	4000

Die Aktivität des Vanilloylacetyls ist durch radioaktive Verunreinigungen bedingt.

Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung danken wir für die großzügige Förderung, die sie dieser Arbeit angedeihen ließ.

Untersuchungen an zeolithischen Germanaten

Von

A. Wittmann, H. Nowotny und N. Münster

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 11. November 1958)

In die zeolithischen Hydrogengermanate $Me_3HGe_7O_{16} \cdot 4\ H_2O$ (Me = K, Tl) läßt sich Kieselsäure in beträchtlichem Ausmaße einbauen. Das Gesamtwasser ist im Falle der Hydrogensilikogermanate schwächer gebunden.

In Fortsetzung der kristallchemischen Untersuchungen an Hydrogengermanaten[1, 2] sollte der Austausch von Germanium durch benachbarte Elemente, vor allem Silizium, in zeolithischen Verbindungen vom Typus $Me_3HGe_7O_{16} \cdot 4\ H_2O$ (Me = einwertiges Kation) studiert werden. Diese Frage ist deshalb von Interesse, weil hier — wie schon mehrfach erwähnt — das Germaniumatomion sowohl in tetraedrischer als auch oktaedrischer Umgebung auftritt. In der Zwischenzeit machte *J. Zemann*[3] auf die Isotypie zwischen dem Gerüst der Zeolithgermanate $[HGe_7O_{16}]^{3-}$ und jenem der Minerale Pharmakosiderit und Alumopharmakosiderit aufmerksam. Damit ist diese koordinative Aufteilung unmittelbar bewiesen und die zuletzt für die Minerale vorgeschlagene Formel bestätigt[4]. Bemerkenswert ist auch das gleichartige zeolithische Verhalten[5]; lediglich die Ladung des Gerüstes unterscheidet sich gemäß: $[H_{4-5}Fe_4As_3O_{16}]^{-1\text{ bis }0}$ bzw. $[H_5Al_4As_3O_{16}]$. Die relativ hohe Anzahl von 6—7 Molen Hydratwasser im Pharmakosiderit wird beim Germanat nur im Falle der Natrium-

[1] *H. Nowotny* und *A. Wittmann*, Mh. Chem. **85**, 558 (1954).
[2] *A. Wittmann* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **87**, 654 (1956).
[3] Acta cryst., im Druck.
[4] *J. Zemann*, Tschermaks Mineralog. Petrograph. Mitt. [3] **1**, 1 (1948).
[5] *F. Heide*, Z. Kristallogr. **67**, 60 (1928).

verbindung beobachtet. Dies ist aber verständlich, da gegenüber dem Pharmakosiderit die Kanäle mit wesentlich mehr Alkaliionen besetzt sind. Sofern Kalium im Pharmakosiderit anwesend ist — es gibt fast kaliumfreie Vorkommen —, hat man es in hydratisierter Form vorzugsweise statistisch in den Kanälen mit Schwerpunkt in $\frac{1}{2}00$, $0\frac{1}{2}0$, $00\frac{1}{2}$ anzunehmen. Diese Möglichkeit wurde bereits von *G. Hägele* und *F. Machatschki*[6], welche auch den ersten grundsätzlichen Strukturvorschlag gemacht haben, beim Alumopharmakosiderit für überschüssige, hydratisierte Al^{3+}-Ionen ins Auge gefaßt. Vor kurzem erschien ein weiterer Beitrag zum Problem der Germanathydrate von *E. R. Shaw* und Mitarbeitern[7]. Im System: Na_2O—GeO_2—H_2O wurde obiger Zeolith in großen Mengen dargestellt und optisch untersucht. Bemerkenswert ist die UR-Absorption bei den entsprechenden Natrium-, Ammonium- und Kaliumverbindungen. Die dem Hydrat- bzw. gebundenen oder beweglichen Wasser zuzuordnenden Absorptionsbanden bei 3,1 μ und 6,1 μ sind beim Natriumhydrogengermanathydrat stark, bei der Kaliumverbindung schwach; bei der Ammoniumverbindung werden diese Banden von jenen des NH_4^+-Ions überdeckt. Damit im Einklang steht unsere Beobachtung, daß die Lithium- bzw. Natriumverbindung. von der stärkeren Hydratisierungstendenz dieser Alkaliionen abgesehen, wegen ihrer geringeren Raumbeanspruchung befähigt ist, mehr als 4 Molekeln H_2O je Gerüsteinheit einzubauen. Es wurde bereits seinerzeit auf den bevorzugten Einbau von vier Wassermolekeln in die großen tetraedrischen Lücken hingewiesen, so daß die Kanäle bei weitem nicht ausgefüllt sind[1].

Zeolithische Silikogermanate

Zur Klärung der Frage, ob Silizium überhaupt bzw. nur auf den tetraedrischen Plätzen des Gerüstes eingebaut wird, hydrolysierten wir, ähnlich wie bei der Darstellung zeolithischer Germanate, Schmelzen aus GeO_2, SiO_2 mit KOH einerseits und Tl_2O andrerseits. SiO_2 und GeO_2 (Quarzform) wurden im entsprechenden Verhältnis gemischt und in überschüssiges, geschmolzenes Ätzkali (Platintiegel) eingetragen, nach klarer Schmelze abgeschreckt und in kaltem destill. Wasser gelöst. Bei der darauf folgenden Hydrolyse (60 Stdn. Wasserbad) fällt $K_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4\,H_2O$ für $x \leqq 4$ als feines, weißes Pulver aus, das wie üblich gewaschen und im Exsikkator über Silikagel getrocknet wurde (Tab. 1). Aus den Analysen der Hydrolysate ist ersichtlich, daß die gefundenen Werte mit den theoretischen nur bis zu einem Verhältnis Si/Ge von 4/3 gut übereinstimmen. Dieser Befund läßt sich durch einen begrenzten Einbau von Silizium in das

[6] *G. Hägele* und *F. Machatschki*, Fortschr. Mineral. **21**, 77 (1937).

[7] *E. R. Shaw*, *J. F. Corwin* und *J. W. Edwards*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1536 (1958).

Zeolithgitter erklären; ein isotypes Hydrogensilikat besteht offensichtlich nicht. Bei der Darstellung der Thalliumhydrogensilikogermanate wurden wegen der Schwerlöslichkeit des Thalliumoxyds in Wasser molare Mischungen der Oxyde gemäß $3\,2\,Tl_2O.(7-x)\,GeO_2.\,x\,SiO_2$ erschmolzen. Die Hydrolysate (60 Stdn. Wasserbad) sind auf Grund der Analyse bis

Tabelle 1.
Zusammensetzung und Analyse der Hydrolysate

Si/Ge	% GeO_2[1]		% SiO_2[1]		% K_2O[1]		% H_2O	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
0/7	83,8	83,3	—	—	16,2	16,7	8,5	10,0
1/6	75,7	74,7	7,3	7,0	17,0	18,3	8,9	11,0
2/5	66,6	66,4	15,4	15,3	18,0	18,3	9,4	11,7
3/4	56,6	60,0	24,3	23,8	19,1	16,2	9,9	12,3
4/3	45,2	45,1	34,6	33,9	20,3	20,8	10,4	10,9
5/2	32,2	57,1	46,2	22,1	21,7	20,8	11,1	8,5
6/1	17,2	31,4	59,5	50,1	23,3	18,4	11,8	7,5

[1] Bezogen auf wasserfreie Substanz.

etwa $x = 3$ mit der Formel $Tl_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot n\,H_2O$ vereinbar, was ebenfalls für begrenzten Einbau von Silizium in den Germaniumzeolith spricht (Tab. 2).

Tabelle 2. Zusammensetzung und Analyse der Hydrolysate

Si/Ge	% GeO_2[1]		% SiO_2[1]		% Tl_2O[1]		% H_2O	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
0/7	53,5	53,1	—	—	46,4	46,7	5,6	4,9
1/6	47,4	47,2	4,4	3,9	48,1	48,9	5,8	3,7
2/5	40,9	41,8	9,4	11,0	49,7	47,2	6,0	3,0
3/4	33,9	34,1	14,6	15,5	51,5	50,4	6,2	4,1
4/3	26,3	26,6	20,2	24,5	53,5	48,9	6,4	4,0
5/2	18,2	15,4	26,2	35,2	55,6	49,4	6,6	4,2
6/1	9,5	—	32,7	54,9	57,8	45,9	6,9	—

[1] Bezogen auf wasserfreie Substanz.

Ähnlich wie beim Thalliumhydrogengermanathydrat findet man auch in den entsprechenden Silikogermanaten weniger als 4 Mole Kristallwasser. Allerdings hängt der Gehalt an Kristall- und beweglichem Zeolithwasser stark von den Trocknungsbedingungen ab. Der Wasserhaushalt der Verbindungen wurde mittels DTA untersucht (Abb. 1 u. 2). Daraus geht hervor, daß mit wachsendem Siliziumgehalt die endotherme Reaktion bei Abgabe des Konstitutionswassers schwächer wird und eine allmähliche Absenkung der Reaktionstemperatur erfolgt. Alle diese Ergebnisse sprechen für homogenen, jedoch begrenzten Einbau

von Silizium in das Gerüst. Ferner kann auf eine leichtere Abgabe des nicht konstitutiv gebundenen Wassers geschlossen werden, indem sich insbesondere beim Kaliumsilikogermanat ein deutliches Minimum

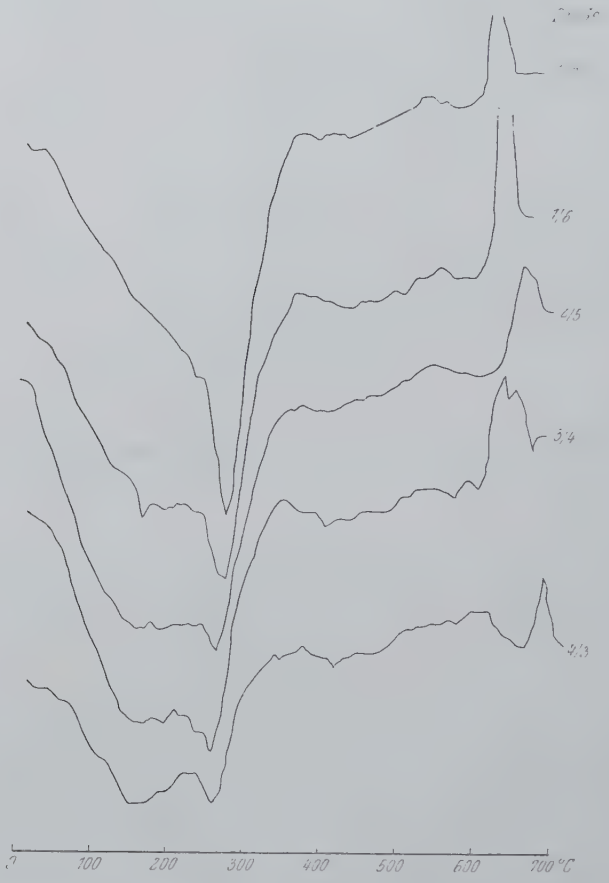


Abb. 1. DTA-Kurven: $K_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4H_2O$.
Ordinatenabschnitte prop. Temperaturdifferenz. Die Nullinie ist für die einzelnen Verbindungen in der Ordinatenrichtung verschoben

(endotherme Reaktion) im Bereich von rund 160° C ausbildet. Die Verdampfungsenthalpie zeigt mit zunehmendem Siliziumeinbau (zeolithisches, Kristall- einschließlich Absorptionswasser) auf Grund von Dampfdruckmessungen (10—80° C) abnehmende Tendenz. Einigermaßen einsinnig verschiebt sich schließlich auch die exotherme Reaktionstemperatur. Dies deutet auf den entsprechenden Ersatz von Germanium durch Silizium im Kaliumtetragermanat. Ein derartiger Austausch in wasser-

freien Germanaten wurde z. B. bei Mg_2SiO_4 (Olivin) mit Mg_2GeO_4 von *A. E. Ringwood*[8] durch Bestehen einer lückenlosen Mischreihe nachgewiesen.

Röntgenographische Aufnahmen der Hydrolysate bzw. der entwässerten Proben bestätigen die analytischen und thermochemischen Daten. Bis zu einem Verhältnis Si Ge 5 2 ist bei der Kaliumverbindung das Zeolithdiagramm praktisch allein beobachtbar. Bei Si/Ge = 6/1 treten deutlich neben dem Zeolithmuster zwei sehr schwache Linien auf, welche bisher nicht identifiziert werden konnten. Bemerkenswert ist die ausgeprägte Abnahme der Gitterkonstante mit zunehmendem Siliziumgehalt (Abb. 3a) bis zu einem Wert bei Probe 6/1, der um 1,3% kleiner als jener des reinen Kaliumgermanates ist. Allerdings erfolgt der Einbau sicher nicht bis zu diesem Verhältnis. Bereits bei Ansätzen 4/3 lassen sich Andeutungen der noch unbekannten Phase feststellen. Vor allem nehmen im Röntgenogramm mit steigendem Siliziumgehalt die von amorphen SiO_2-haltigen Bestandteilen herrührenden, stark diffusen Schwärzungsringe zu. Daß die siliziumreichen Ansätze trotz Heterogenität zu einem erhöhten Austausch von Germanium durch Silizium führen, weist lediglich darauf hin, daß die Gleichgewichtseinstellung nicht immer vollständig ist. Die beobachteten Schwankungen in der Gitterkonstante können sich teilweise durch variablen H_2O-Gehalt ergeben, denn eine Verringerung des nicht konstitutiv gebundenen Wassers durch Erhitzen führt ebenfalls zu einer Gitterschrumpfung[1].

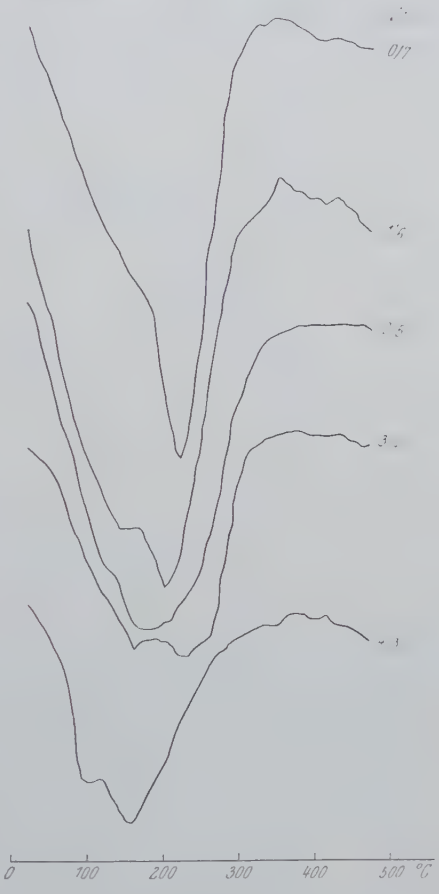


Abb. 2. DTA-Kurven: $Tl_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4H_2O$

Noch interessanter ist der Befund bezüglich der Intensitäten der

[8] *A. E. Ringwood*, Amer. J. Sci. **254**, 707 (1956).

Röntgenogramme. Es wird nämlich durch Einbau von Silizium keine oder praktisch keine Änderung hervorgerufen. Dies bedeutet, daß im Zeolithgerüst alle Germaniumplätze, also auch mit 6er-Koordination,

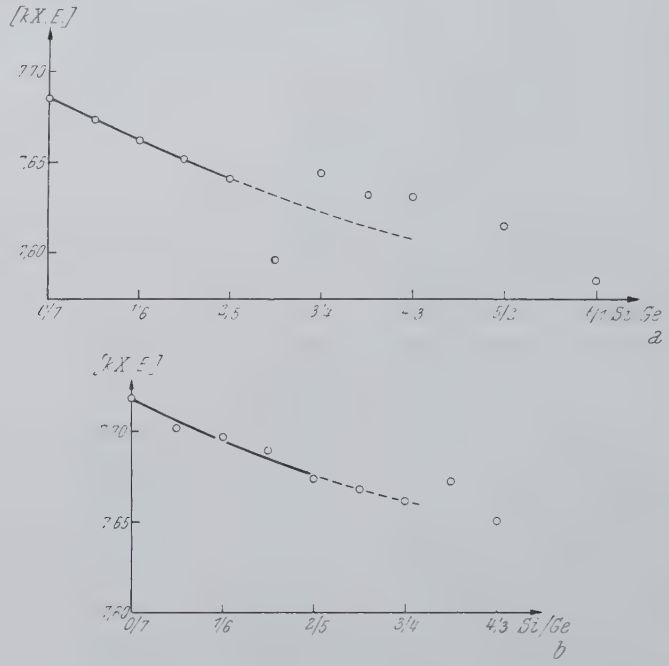


Abb. 3. Gang der Gitterkonstante: a) $K_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4H_2O$
b) $Tl_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4H_2O$

statistisch durch Silizium ersetzt werden. Ein partieller Ersatz auf Tetraederplätzen allein müßte am Intensitätswechsel vor allem bei (110),

Tabelle 3. Intensitätsberechnung für $K_3HGe_7Si_3O_{16} \cdot 4H_2O$ (CrK_α-Strahlung)

(hkl)	Int. beob.	Intensität berechnet	
		Si in tetraedr. Lagen allein	Si statistisch verteilt
(100)	sst	54,5	45,2
(110)	—	4,4	0,3
(111)	s	2,2	6,6
(200)	s	0,9	4,5
(210)	—	0,4	0,02
(211)	st	24,1	19,8

(111) und (200) klar erkennbar sein (Tab. 3). Bei der Rechnung wurde allerdings vorausgesetzt, daß die Kaliumpositionen infolge Anwesenheit

von Silizium nicht merklich gegenüber jenen in den Reingermanaten verschoben sind. Eine 6er-Umgebung für Silizium wird im übrigen auch von *R. K. Iler*[9] in wäßrigen Lösungen von Silikaten vorgeschlagen, ferner von *G. R. Levi* und *G. Peyronel*[10] in SiP_2O_7 wahrscheinlich gemacht.

Zu einem analogen Ergebnis gelangt man auch bei der Thalliumverbindung. Mit steigendem Siliziumgehalt fällt der Parameter um 0,7% (Abb. 3b). Die kleinste Gitterkonstante ergibt sich dabei für Si/Ge ~ 2,5/4,5; doch tritt schon bei einem Ansatz von 3 Si/4 Ge freie Kieselsäure

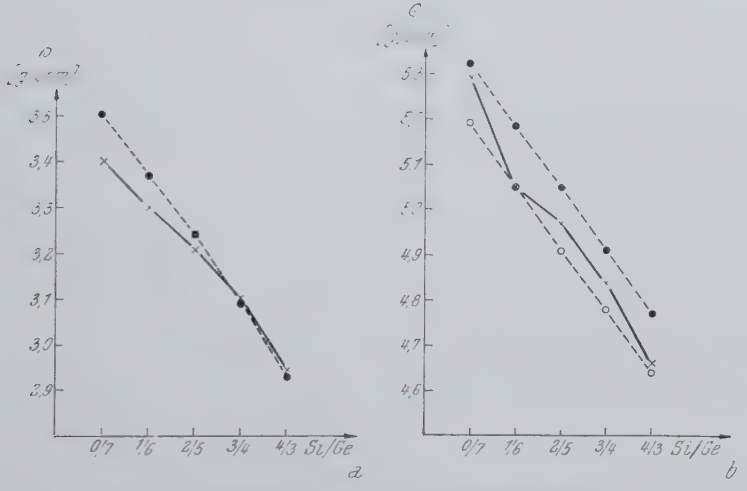


Abb. 4. Dichtemessung: a) Kaliumhydrogensilikogermanate
b) Thalliumhydrogensilikogermanate
● ber. für $4\,H_2O$ ○ ber. für $2\,H_2O$ × gef.

in Quarzform auf. Das Auftreten amorpher Bestandteile ist gegenüber der Kaliumreihe viel weniger ausgeprägt. Auch hier beeinflußt der Einbau des Siliziums die Röntgenintensitäten praktisch nicht. Allerdings sind die berechneten Unterschiede zwischen einer Anordnung gemäß tetraedrischem Einbau allein bzw. statistischem Austausch wegen der stark streuenden Thalliumionen gering. Eine Unterscheidungsmöglichkeit besteht im wesentlichen nur bei Vergleich der Interferenzen (111) und (200).

Die pyknometrisch gemessenen Dichten (Toluol) sind mit einem Austausch nach der Formel $Me_3HGe_{7-x}Si_xO_{16} \cdot 4\,H_2O$ gut verträglich (Abb. 4). Bei der Thalliumverbindung drückt sich der meist geringere Wassergehalt offensichtlich mit im Dichtebefund aus. Ohne der zahlen-

[9] *R. K. Iler*, in „The Colloid Chemistry of Silica and Silicates", Cornell Univ. Press, Ithaca (N. Y.) 1955.

[10] *G. R. Levi* und *G. Peyronel*, Z. Kristallogr. **92**, 190 (1935).

mäßigen Übereinstimmung zuviel Bedeutung beizumessen, sei auf den eindeutigen Gang der Dichte mit Si/Ge aufmerksam gemacht.

Obwohl die angeführten Befunde für einen Austausch des GeO_2 durch SiO_2[11] im Zeolithgerüst sprechen, ist die Möglichkeit einer Einlagerung oder eines teilweisen Einbaues von hydratisierten Siliziumionen in die Kanäle nicht völlig von der Hand zu weisen. Insbesondere ist auch der Austausch von SiO_2 und H_2O ähnlich der Hydrogranatbildung zu beachten.

Über Versuche, P_2O_5, As_2O_5 und SiO_2 in den Germaniumzeolith einzubauen, sowie über das System: SiO_2—GeO_2 wird später berichtet.

[11] Über das System GeO_2—SiO_2 ist bisher nichts bekannt. Aus Ansätzen, die bei 1300° C geschmolzen bzw. gesintert (2 Stdn.) waren, findet man keinerlei ausgeprägte Löslichkeit in der Quarzform. Durch Glühen der zeolithischen Ammoniumsilikogermanate war es jedoch möglich, einen praktisch lückenlosen Übergang von SiO_2 und GeO_2 nachzuweisen.

Ein Beitrag zur Mn_5Si_3-Struktur ($D\,8_8$-Typ)

Von

H. Nowotny, Helga Auer-Welsbach, J. Bruss und **A. Kohl**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Techn. Hochschule Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 11. November 1958)

Die Parameter der $D\,8_8$-Struktur werden mit Hilfe gut ausgebildeter Einkristalle von Ti_5Si_3 neu bestimmt. Die dazu isotype Kristallart Zr_5Al_3 wird im System: Zr—Al nachgewiesen. Im Schnitt: Ti_5Sn_3—Zr_5Sn_3 bzw. Zr_5Pb_3—Ti (5) Pb (3) tritt ein lückenloser bzw. sehr ausgedehnter Bereich von Mischkristallen mit $D8_8$-Typ auf.

Der $D\,8_8$-Typ[1], von *K. Åmark, B. Borén* und *A. Westgren*[2] erstmals für die Struktur von Mn_5Si_3 angegeben, war in letzter Zeit häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen[3]: insbesondere ist die Frage, unter welchen Bedingungen dieses Gitter als binäre Phase gebildet wird, noch nicht allgemein beantwortet. Mg_5Hg_3, Zr_5Ga_3[4] sowie verschiedene Germanide, Stannide und Plumbide bedürfen offenbar, ähnlich wie Ti_5Si_3, keines Stabilisators, haben also reinen Zweistoffcharakter.

Die Phase Ti_5Si_3. Im System: Ti –Si ist Ti_5Si_3 die titanreichste Phase mit dem beachtlich hohen Schmelzpunkt von 2120 °C; sie wurde strukturell von *P. Pietrokowsky* und *P. Duwez*[5] aufgeklärt, wobei die für Mn_5Si_3 vorgeschlagenen Parameter in den Punktlagen 6 g) $x_{Ti\,II} = 0{,}230$ und $x_{Si} = 0{,}600$ übernommen wurden. Bei den in der Folge gefundenen isotypen Siliziden benützten wir[6] die davon etwas verschiedenen Werte:

[1] Bezeichnung nach Strukturbericht.

[2] *K. Åmark, B. Borén* und *A. Westgren*, Metallwirtsch. **15**, 835 (1936).

[3] Vgl. *E. Parthé*, Powder Metall. Bulletin **8**, 23 (1957).

[4] *K. Anderko*, Z. Metallkde. **49**, 165 (1958).

[5] *P. Pietrokowsky* und *P. Duwez*, Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engs. **191**, 772 (1951).

[6] *H. Schachner, E. Cerwenka* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **85**, 245 (1954).

$x_{\mathrm{Ti\,II}} = 0{,}250$ und $x_{\mathrm{Si}} = 0{,}610$; allerdings standen in keinem Falle Einkristallaufnahmen zur Verfügung. *Borén*[7] ermittelte auf Grund von Mn_5Si_3-Einkristallen, die er ursprünglich für Mn_3Si hielt, lediglich die *Laue*-Symmetrie D_{6h}, während die übrigen Daten nur aus Pulveraufnahmen, Cr—K-Strahlung bis (5050), gewonnen wurden. Da beim Studium pyrophorer Titanlegierungen[8] durch Zufall vorzügliche Ti_5Si_3-Einkristalle anfielen, wurde eine neuerliche Bestimmung der Parameter durchgeführt.

Beim Sintern (1100° C, 150 Stdn.) von Ti-Bi-Pulvermischungen mit 96 At.-% Ti in evakuierten Quarzampullen zeigte sich im Gegensatz zu Ti-ärmeren Ansätzen, daß der Quarz eine Reaktion eingeht. Auf einer dünnen Schicht zwischen Quarzampulle und Preßling waren 5 mm lange Einkristalle (0,5 mm Durchmesser) mit sehr gut ausgebildeten Flächen aufgewachsen. Diese Kristalle konnten als Ti_5Si_3 identifiziert werden mit [0001] als Nadelachse. Abb. 1. Diese Kristalle entstanden zweifellos aus der Gasphase, weil die Sintertemperatur weit unterhalb des Schmelzpunktes von Ti_5Si_3 lag. Die Tatsache, daß Ti_5Si_3 und nicht $TiSi_2$ gebildet wird, läßt sich mit der geringeren Stabilität der Disilizide von Metallen der 4 a-Gruppe erklären. Eine die Kristallisation fördernde Wirkung des niedrig schmelzenden Wismuts kann ausgeschlossen werden, zumal das durch Titan reduzierte Silizium keinerlei Mischungstendenz mit Wismut zeigt. Wegen der partiellen Oxydation von Ti-Bi-Legierungen[9] ist auch eine Vermittlung über Bi-Oxyde oder Mischoxyde, wie z. B. $Bi_4Si_3O_{12}$, ausgeschlossen. Im übrigen wurde vor kurzem die offensichtlich gleiche Art der Ti_5Si_3-Bildung in Form einer violett schimmernden Schicht von *H. Hahn* und *P. Ness*[10] beschrieben. Diese Autoren fanden obiges Silizid nach Glühen titanreicher Ansätze von Titan-Schwefel- bzw. -Selengemischen in abgeschlossenen Quarzröhren. Von Interesse dürfte der Bildungsmechanismus deshalb sein, weil einerseits SiO intermediär durch Reduktion von SiO_2 nach Si entstehen kann und mit überschüssigem Titan gemäß: $Ti + SiO \longrightarrow Ti_5Si_3 + TiO_x$ zu reagieren vermag. Auf der anderen Seite hat bereits *P. Ehrlich*[11] beobachtet,

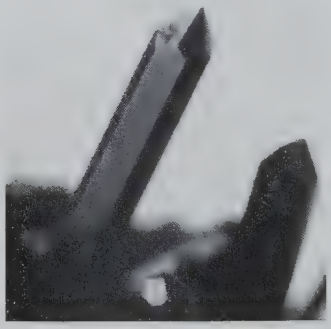


Abb. 1. Ti_5Si_3-Einkristalle, etwa 10fach

[7] *B. Borén*, Ark. Kemi, Mineral., Geol. **11** A, Nr. 10 (1933).
[8] *H. Auer-Welsbach, H. Nowotny* und *A. Kohl*, Mh. Chem. **89**, 154 (1958).
[9] *H. Nowotny, Helga Auer-Welsbach* und *A. Wittmann*, Österr. Chem. Ztg. **60** (1959) im Druck.
[10] *H. Hahn* und *P. Ness*, Naturwiss. **44**, 581 (1957).
[11] *P. Ehrlich*, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 53 (1941).

daß $TiO_{\sim 0,2}$ merklich flüchtig ist, welcher Befund von *S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna* und *A. Magnéli*[12] bestätigt wurde. Danach könnte die Bildung der Kristalle auch im Wege von: $TiO_{\sim 0,2} + Si \longrightarrow Ti_5Si_3 + SiO$ vor sich gehen.

Die Auswertung von Pulver- und DK-Aufnahmen an Ti_5Si_3 liefert die Gitterkonstanten: $a = 7.433\,kX \cdot E.$, $c = 5{,}104\,kX \cdot E.$, $c/a = 0{,}687$.

Zur Festlegung der Parameter dienten die Reflexe *(h0h0)* und *hh2h0* einer *Weißenberg*-Aufnahme mit Mo-Kα-Strahlung; als beste Werte ergaben sich: $x_{TiII} = 0{,}240$, $x_{Si} = 0{,}615$.

Tab. 1 zeigt die damit gewonnene ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten. Die neuen Werte führen auch zu einer besseren Angleichung der Abstände benachbarter Ti-Si sowie Ti-Ti-Atome. Da es sich aber um freie Parameter handelt, sind bei anderen D 8_8-Strukturen geringe Abweichungen von obigen Werten möglich.

Tabelle 1. Intensitätsberechnung einer Weißenberg-Aufnahme von Ti_5Si_3, Drehachse = [0001], Äquator, Mo-Kα-Strahlung

Index	Int. beob.	Int. ber.	Index	Int. beob.	Int. ber.
$(10\bar{1}0)$	n. b.	1,9	$(150\bar{1}50)$	ss	0,3
$(20\bar{2}0)$	st	17,6	$(160\bar{1}60)$	ss	0,5
$(30\bar{3}0)$	sst	76,7	$(170\bar{1}70)$	sss	0,2
$(40\bar{4}0)$	m⁻	4,4	$(180\bar{1}80)$	m⁻	3,2
$(50\bar{5}0)$	m⁺	8,4			
$(60\bar{6}0)$	ss	1,9	$(11\bar{2}0)$	s	1,5
$(70\bar{7}0)$	sss	0,3	$(22\bar{4}0)$	s	1,0
$(80\bar{8}0)$	m	5,0	$(33\bar{6}0)$	ss	2,2
$(90\bar{9}0)$	m⁻	3,7	$(44\bar{8}0)$	m	11,6
$(100\bar{1}00)$	—	0,1	$(55\bar{1}00)$	s+	3,6
$(110\bar{1}10)$	ssss	$0{,}1_5$	$(66\bar{1}20)$	—	0,0
$(120\bar{1}20)$	s	1,9	$(77\bar{1}40)$	—	0,0
$(130\bar{1}30)$	ss	0,8	$(88\bar{1}60)$	ss	2,7
$(140\bar{1}40)$	sss	0,2	$(99\bar{1}80)$	sss	0,4

n. b. nicht beobachtbar

Sowohl an DK-Aufnahmen mit Cu-K- wie an solchen mit Mo-K-Strahlung waren, besonders deutlich zwischen Äquator und 1. Schichtlinie, Schmierlinien zu erkennen. Obwohl diese eine Überstruktur nahe-

[12] *S. Andersson, B. Collén, U. Kuylenstierna* und *A. Magnéli*, Acta Chem. Scand. **11**, 1641 (1957).

legen, besteht kein einfaches Verhältnis zwischen den beiden Identitätsperioden ($\sim 16{,}5$ gegenüber $c = 5{,}104\ k\ X \cdot E.$). Zur Aufklärung dieser Beobachtung sind weitere Experimente erforderlich, zumal eine epitaxe Aufwachsung unbekannter Reaktionsprodukte nicht ausgeschlossen ist.

Tabelle 2. Auswertung einer Pulveraufnahme der Phase Zr_5Al_3 Cu-Kα-Strahlung

Index	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ gef.	$10^3 \cdot \sin^2 \vartheta$ ber.	Int. beob.	Int. (Zr_5Si_3)
(10$\bar{1}$0)	—	12,0	n. b.	1,5
(11$\bar{2}$0)	36,4	36,0	ss	5,0
(20$\bar{2}$0)	48,3	48,0	s	25,0
(11$\bar{2}$1)	54,5	53,8	s	25,0
(0002)	72,0	71,2	ss	6,9
(10$\bar{1}$2)	83,5	83,2	st	16,0
(21$\bar{3}$0)		84,0		38,0
(21$\bar{3}$1)	101,7	101,8	sst	76,0
(11$\bar{2}$2)	110,4	107,2	sst, d	76,0
(30$\bar{3}$0)		108,0		40,0
(20$\bar{2}$2)	—	119,2	—	1,2
(22$\bar{4}$0)	—	144,0	—	1,4
(21$\bar{3}$2)	—	155,2		0,0
(31$\bar{4}$0)	—	156,0		0,5
(22$\bar{4}$1)	—	161,8	—	0,7
(31$\bar{4}$1)	—	173,8	—	1,9
(30$\bar{3}$2)	—	179,2	—	0,4
(40$\bar{4}$0)	197,7	192,0	ss, d	3,6
(11$\bar{2}$3)		196,2		3,7
(22$\bar{4}$2)	216,1	215,2	s	20,0
(31$\bar{4}$2)	227,6	227,2	ss, d	9,4
(32$\bar{5}$0)		228,0		4,0
(21$\bar{3}$3)	250,0	244,2	mst, d	12,0
(32$\bar{5}$1)		245,8		13,0
(41$\bar{5}$0)		252,0		12,0
(40$\bar{4}$2)	263,7	263,2	s	19,0
(41$\bar{5}$1)	—	269,8	—	0,0
(0004)	284,0	285,0	sss	7,0
(10$\bar{1}$4)	297—306	297,0	sss, d	0,0
(32$\bar{5}$2)		299,2		0,5
(50$\bar{5}$0)		300,0		0,4
(22$\bar{4}$3)		304,2		0,3

d = diffus

Die Phase Zr_5Al_3. Nach dem Zustandsdiagramm[13]: Zr—Al besteht eine Kristallart Zr_5Al_3, die sich peritektisch aus: Schmelze + Zr_3Al_2

[13] Vgl. *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, 2. Auflage, McGraw-Hill Book Co., 1958.

bildet und bei Temperaturen unterhalb 1100° C wieder zerfallen soll. Pulveraufnahmen von Zr-Al-Legierungen, die durch Zusammenschmelzen von reinem Zr-Metall (*Bozel-Maletra*, Paris) und Reinstaluminium in Sinterkorundtiegeln unter Argon (Hochfrequenzofen) hergestellt wurden, ließen im Bereich zwischen 33.3 und 40 At. % Al eindeutig das Muster der D 8_8-Struktur erkennen, und zwar entsprechen die Röntgenogramme von Zr_5Al_3 und Zr_5Si_3 einander völlig. Für den Intensitätsvergleich bei der Auswertung eines Filmes mit Zr_5Al_3 (Tab. 2) genügen deshalb — wegen des praktisch gleichen Streuvermögens von Al und Si — die seinerzeit berechneten Werte von Zr_5Si_3 (C). Die Gitterkonstanten ergeben sich zu:

$$a = 8{,}11\ kX \cdot E.,\ c = 5{,}77\ kX \cdot E.,\ c/a = 0{,}710.$$

Der D 8_8-Typ, welcher analog wie die NiAs-Struktur, B 8-Typ, bei Kombination von Übergangsmetallen und Metametallen gebildet wird, umfaßt bis jetzt Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe auf der einen Seite, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Pb auf der anderen; dazu kommt noch Mg_5Hg_3. Diese Verbindung läßt sich einordnen, wenn man dem Magnesium in metallischen Phasen das Verhalten eines Übergangsmetalles zuschreibt. Tatsächlich gibt es eine Reihe von intermetallischen Phasen mit Magnesium, wo dieses die Rolle eines Übergangsmetalles übernimmt, z. B. in den σ-Phasen. Auch der Wechsel bezüglich seiner Stellung im Periodensystem der Elemente, in dem sich Mg einmal ähnlich den 2 a-Metallen, zum anderen wie ein 2 b-(Meta)-Metall verhält — zweckmäßig stellt man es in der Anordnung des Periodensystems sowohl über Ca als auch über Zn —, deutet auf den veränderlichen Charakter in der kurzen Periode unmittelbar über den Übergangsmetallen der ersten langen Periode. Es ist wahrscheinlich kein Zufall, daß das Achsenverhältnis von c/a bei Mg ganz im Gegensatz zu Zink den idealen Wert für dichte Packung aufweist. Vermutlich existiert der D 8_8-Typ auch in Kombinationen, bei welchen in Me_5X_3 der Me-Partner aus der 3 a- oder der X-Partner aus der 5 b-Gruppe stammt.

Der Schnitt: Ti_5Sn_3—Zr_5Sn_3. In beiden Randsystemen mit Zinn tritt die D 8_8-Phase auf[5, 14], so daß eine lückenlose Mischreihe zu erwarten ist. Allerdings ist bei: Zr—Sn das Gebiet um rund 40 At. % Sn nicht genügend aufgeklärt. Hinsichtlich der Sn-armen Kristallarten im System: Ti—Sn besteht große Ähnlichkeit mit dem Paar: Mn—Sn. Während bei: Ti—Sn die D 8_8-Phase inkongruent schmelzen soll, liegt für Zr_5Sn_3 offensichtlich ein kongruenter Schmelzpunkt vor. Zumindest tritt in diesem Bereich die stabilste Kristallart auf. Die in Tab. 3 angeführten

[14] *P. Pietrokowsky*, Cal. Inst. Techn. Contract DA-04-495-ORD 18 (unveröff.). Vgl. auch *H. Nowotny* und *H. Schachner*, Mh. Chem. **84**, 169 (1953).

Legierungen wurden gefügemäßig und röntgenographisch untersucht. Der $D\,8_8$-Typ beherrscht das gesamte untersuchte Gebiet, und zwar auch in der Nähe des Zweistoffes: Ti—Sn. Der vollständige Übergang von Ti_5Sn_3 zu Zr_5Sn_3 geht aus der Tabelle 4 hervor, welche die Gitterkonstanten von $(Ti, Zr)_5Sn_3$ enthält. Im übrigen ist auch das Gefüge von L 110 fast homogen und ein weiterer Hinweis für die Mischphasenbildung des $D\,8_8$-Typs.

Tabelle 3. Zusammensetzung von Ti-Zr-Sn-Legierungen

Nr. der Proben	Ti	Zr	Sn	Nr. der Proben	Ti	Zr	Sn
L 100	44,8	4,7	50,5	L 111	19,5	41,0	39,5
L 101	37,4	9,6	53,0	L 112	60,0	15,9	24,1
L 102	20,4	21,6	58,0	L 113	48,3	25,5	26,2
L 103	56,5	4,2	39,3	L 114	2,50	36,6	28,4
L 104	50,5	8,8	40,7	L 115	18,2	50,1	31,7
L 105	36,5	19,2	44,3	L 116	59,0	23,2	17,8
L 106	20,0	31,5	48,5	L 117	47,5	33,4	19,1
L 107	66,5	3,9	29,6	L 118	34,3	45,0	20,7
L 108	61,0	8,0	31,0	L 119	40,6	42,8	16,6
L 109	49,5	17,3	33,2	L 120	33,2	53,0	13,8
L 110	35,8	28,0	36,2	L 121	18,2	67,0	14,8

Tabelle 4. Gitterkonstanten von $(Ti, Zr)_5Sn_3$ in kX·E.

Zusammensetzung	a	c
Ti_5Sn_3	8,03	5,44
$(Ti_{0,93}Zr_{0,07})_5Sn_3$	8,08	5,49
$(Ti_{0,85}Zr_{0,15})_3Sn_3$	8,12	5,53
$(Ti_{0,65}Zr_{0,35})_5Sn_3$	8,22	5,58
$(Ti_{0,56}Zr_{0,44})_5Sn_3$	8,23	5,60
$(Ti_{0,32}Zr_{0,68})_5Sn_3$	8,31	5,62
$(Ti_{0,27}Zr_{0,73})_5Sn_3$	8,36	5,65
Zr_5Sn_3[14]	$8,44_5$	$5,78_5$

Von den übrigen Randphasen war Zr_4Sn zu beobachten, ohne bemerkenswerte Gitteränderung, ferner $ZrSn_2$, das etwas Titan als $(Zr,Ti)\,Sn_2$ aufnimmt. Durch Untersuchung zusätzlicher Legierungen in den Systemen: Ti—Sn und Zr—Sn konnte ferner die aufgefüllte NiAs-Phase Ti_2Sn- bestätigt werden. Es fiel aber auf, daß — entgegen den Angaben nach *M. Hansen* — der $D\,8_8$-Typ besonders auf der Ti-Sn-Seite sehr viel stärker in Erscheinung tritt als die übrigen Ti—Sn-Phasen, während auf der Zr—Sn-Seite die Ausbildung dieser Kristallart nicht besonders deutlich war.

Der Schnitt: Zr_5Pb_3—$Ti_{(5)}Pb_{(3)}$.

In analoger Weise gelangten nachstehende Legierungen (Tab. 5) zur Untersuchung. Der D 8_8-Typ wurde bei: Zr—Pb bereits früher nachgewiesen[14]. Im System: Ti—Pb waren jedoch keine Anzeichen für die Existenz eines solchen zu finden. Die von uns angegebene Phase Ti_4Pb mit DO 19-Struktur[15] wurde später durch *P. Farrar* und *H. Margolin*[16] voll bestätigt; es konnte jedoch noch eine weitere Phase in der Nähe von „Ti_2Pb" aufgefunden werden. Tatsächlich tritt eine ausgedehnte Mischreihe $(Zr, Ti)_5Pb_3$ auf; der Nachweis hiefür wird durch die Gitteränderung von Zr_5Pb_3 infolge Löslichkeit von $Ti_{(5)}Pb_{(3)}$ (Tab. 6) erbracht.

Tabelle 5.
Zusammensetzung der untersuchten Ti-Zr-Pb-Legierungen

Nr. der Proben	At. % Ti	Zr	Pb	Nr. der Proben	At. % Ti	Zr	Pb
L 200	27,2	28,5	44,3	L 208	42,4	33,2	24,4
L 201	46,6	18,3	35,1	L 209	23,4	49,4	27,2
L 202	68,0	5,0	27,0	L 210	67,0	17,5	15,5
L 203	61,0	10,7	28,3	L 211	54,5	28,7	16,8
L 204	45,2	23,6	31,2	L 212	40,0	42,0	18,0
L 205	25,3	39,7	35,0	L 213	30,5	53,0	16,5
L 206	70,5	9,0	20,5	L 214	64,0	25,0	11,0
L 207	57,5	20,3	22,2				

Nachdem bei Titan mit Si, Ge und Sn jeweils ein D 8_8-Typ existiert, war anzunehmen, daß Zr_5Pb_3 zumindest eine genügend titanreiche D 8_8-Struktur stabilisieren kann.

Tabelle 6. Gitterkonstanten von $(Ti, Zr)_5Pb_3$ in $kX \cdot E$.

	a	c
Zr_5Pb_3	8,51	5,85
$(Ti_{0,39}Zr_{0,61})_5Pb_3$	8,38	5,75
$(Ti_{0,50}Zr_{0,50})_5Pb_3$	8,33	5,66
$(Ti_{0,72}Zr_{0,28})_5Pb_3$	8,32	5,65

Der Austausch der Zirkonatome durch Titan erfolgt aber nicht wie im vorangegangenen Beispiel vollkommen statistisch, sondern zuerst in der Lage 4 d) allein und in der Folge in Lage 6 g); ein Beweis dafür ist in der Intensitätsrechnung gegeben. Tabelle 7 zeigt die Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Intensitäten für die Legierungen L 205, L 201 sowie für Zr_5Pb_3.

[15] *H. Nowotny* und *J. Pesl*, Mh. Chem. **82**, 344 (1951).

[16] *P. Farrar* und *H. Margolin*, Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engs. **203**, 101 (1955).

Tabelle 7. Intensitätsrechnung für $(Zr, Ti)_5Pb_3$, Cu-Kα-Strahlung

Index (*hkil*)	Zr_5Pb_3		Leg. L 205		Leg. L 201	
	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.	Int. beob.	Int. ber.
$(10\bar{1}0)$	s	5,2	s	5,2	s	5,2
(1120)	s	6,0	ms	7,5	m	9,4
(2020)	ss	1,0	s	2,2	s	4,1
$(11\bar{2}1)$	mst	15,5	mst	20,5	st	27,2
(0002)	m	12,0	m	11,3	m	10,5
$(21\bar{3}0)$	s—m	5,5	s	3,6	s	2,0
$(10\bar{1}2)$	—	0,7	—	0,0	—	0,0
$(21\bar{3}1)$	sst	36,0	st	29,0	st—mst	22,7
(3030)	mst	20,5	mst	16,9	m	13,5
$(11\bar{2}2)$	st	26,0	st—mst	21,6	mst	16,0
$(20\bar{2}2)$	s—m	5,6	s—m	5,6	s—m	5,6
$(22\bar{4}0)$	—	0,01	—	0,04	—	0,1
$(31\bar{4}0)$	s	3,1	s	3,1	s	3,1
$(22\bar{4}1)$	s—m	7,2	s—m	7,2	s—m	7,2
$(31\bar{4}1)$	m	13,0	m	13,0	m	13,0
$(30\bar{3}2)$	s	3,8	s	4,3	s	4,9
(4040)	—	0,0	—	0,0	—	0,0
(2123)	s	2,7	s	3,4	s	4,5
$(22\bar{4}2)$	s—m	4,2	s	3,0	ss	1,9
$(32\bar{5}0)$	sss	0,6	ss	1,5	ss	1,9
$(31\bar{4}2)$	—	0,2	—	0,5	ss	1,0
$(32\bar{5}1)$	s	1,5	—	0,2	ss	0,5
$(41\bar{5}0)$	—	0,3	—	0,2	—	0,0
$(21\bar{3}3)$	m	8,4	s—m	6,9	s	5,4
$(40\bar{4}2)$	s—m diff	7,0	s—m diff	7,0	s—m diff	7,0
$(41\bar{5}1)$		0,5		0,5		0,5
$(50\bar{5}0)$	s	3,2	s	3,2	s	3,2
$(32\bar{5}2)$	s	3,9	s	3,9	s	3,9
(0004)		1,7		1,0		0,9
$(22\bar{4}3)$	s	1,9	s	1,9	s	1,9
$(10\bar{1}4)$		0,2		0,2		0,2
(3360)	—	0,2	—	0,2	—	0,1
$(31\bar{4}3)$	s—m	5,0	s—m	5,0	s	5,0
$(41\bar{5}2)$		2,0		1,7		1,3
$(42\bar{6}0)$	s	3,2	s	2,6	s	2,1
$(11\bar{2}4)$		0,6		0,7		0,9
$(33\bar{6}1)$	s	1,7	s	1,4	ss	1,0
$(20\bar{2}4)$	—	0,3	—	0,5	—	0,7
$(42\bar{6}1)$	s	5,1	s	5,1	s	5,1
$(51\bar{6}0)$	—	0,7	—	0,5	—	0,3
$(50\bar{5}2)$	m	7,9	s—m	6,9	s	6,1
$(21\bar{3}4)$	s diff	1,0	ss diff	0,6	—	0,3
$(51\bar{6}1)$		1,4		0,3		0,0
(3253)	s diff	3,6	s diff	2,8	ss—s diff	2,2
(3362)		0,3		0,1		0,2

Ein ähnliches Verhalten wurde auch beim Austausch von Titan durch Molybdän bzw. Wolfram in Ti_5Si_3 gefunden. Extrapoliert man auf ein „Ti_5Pb_3" aus der Mischphase $(Ti, Zr)_5Pb_3$ sowie auf Grund der entsprechenden Reihen: $Zr_5(Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb)_3$ und $Ti_5(Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn \rightarrow Pb)_3$, so gelangt man zu Gitterkonstanten von: $a \sim 8{,}1_5$ und $c \sim 5{,}5_5$ $kX \cdot E$. Eine erneute Prüfung des Bereiches: Ti—Pb bei rund 40 At. % Pb führt zu einem ähnlichen Befund wie bei *Farrar* und *Margolin*[16]. Allerdings tritt die Phase gemäß „Ti_2Pb" nur in sehr geringer Menge auf, welche Feststellung auch für den Dreistoff: Ti—Zr—Pb gilt. Die Phase wird von Ti_4Pb, das im Dreistoff Zirkonium als $(Ti, Zr)_4Pb$ löst, sowie von Blei sehr stark überdeckt. Soweit das Linienmuster dieser „Ti_2Pb"-Phase erkennbar ist, fällt eine Verwandtschaft mit dem D 8_8-Typ auf.

Während die Ti—Zr—Sn-Legierungen nur schwach reibungspyrophor sind, besitzen jene von Ti—Zr—Pb im Gebiet der D 8_8-Phase diese Eigenschaft in ausgeprägtem Maße.

Die Papierelektrophorese ein- und mehrwertiger Alkohole

5. Mitt. zur Kenntnis der Elektrophorese

Von

H. Berbalk

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Dezember 1958)

Es wird erstmalig eine Methode zur papierelektrophoretischen Trennung ein- und mehrwertiger primärer und sekundärer Alkohole in der Form ihrer Xanthogenate beschrieben. Die Brauchbarkeit dieser Methode wird an einer größeren Zahl von aliphatischen und einigen araliphatischen Alkoholen sowie an Furfurylalkohol bewiesen. Außerdem werden zwei aliphatische Mercaptane untersucht. Die Abhängigkeit der Laufweiten der Xanthogenate von der Verzweigung sowie von Stellung und Zahl der Hydroxylgruppen wird näher untersucht.

Die Papierelektrophorese gewinnt in letzter Zeit immer größere Bedeutung in der organisch-analytischen Chemie, ähnlich wie die Papierchromatographie. Gegenüber dieser hat sie jedoch den Vorteil wesentlich kürzerer Analysendauer, besonders in der Form der Hochvoltelektrophorese, also bei einem Spannungsgefälle von etwa 10 V/cm und darüber. Da jedoch nur geladene Teilchen im elektrischen Spannungsfeld wandern (wenn man von elektroosmotischen Effekten absieht), ist diese Untersuchungsmethode auf ionisierte oder ionisierbare Substanzen beschränkt. Demgemäß sind bisher in erster Linie Aminosäuren, Carbonsäuren, Sulfosäuren und Amine untersucht worden. Weiters liegen einige Arbeiten über Farbstoffe, Alkaloide und andere Naturstoffe vor, die über saure oder basische Gruppen verfügen. Alle diese Stoffe sind ionisiert (die Amine als Salze) und daher unmittelbar der Elektrophorese zugänglich. Neutralstoffe hingegen müssen zunächst in geeignete dissoziierbare Derivate übergeführt werden. Ein seit langem bekanntes Beispiel bieten gewisse Kohlehydrate, die in Boratpuffern elektrophoretisch getrennt werden

können[1]. Es werden Boratkomplexe mit sauren Eigenschaften gebildet, wenn wenigstens zwei benachbarte Hydroxylgruppen in cis-Stellung vorliegen. Die *trans*-Stellung führt zu keiner Leitfähigkeitserhöhung, ein Zeichen dafür, daß derartige Komplexe nicht gebildet werden. Aber auch cis-ständige OH-Gruppen, die nicht benachbart sind, führen zu keiner Komplexbildung. Eine Ausnahme bilden gewisse Cyclite mit 1,3,5-ständigen Hydroxylgruppen, die sogenannte „Tridentat-Komplexe" liefern[2].

Bei Kohlehydraten besteht allerdings auch die Möglichkeit, die Carbonylgruppe entweder in die N-Benzylglycosammoniumverbindung überzuführen oder aber in Bisulfitlösung zu arbeiten, wodurch die Bisulfitverbindung gebildet werden soll[3]. Die Bildung derartiger Bisulfitadditionsverbindungen hat auch *O. Theander*[4] in letzter Zeit zur Trennung anderer Aldehyde und Ketone herangezogen. Wir selbst konnten vor kurzem zeigen[5], daß die Hydroxamsäuren, die aus Aldehyden und Benzolsulfhydroxamsäure sehr leicht gebildet werden, zur papierelektrophoretischen Bestimmung der Aldehyde bei gleichzeitiger Trennung von Ketonen sehr geeignet sind.

Es war nun naheliegend, dieses günstige Ergebnis bei der Trennung schwach saurer Verbindungen, wie sie die Hydroxamsäuren sind, auch auf andere Substanzklassen auszudehnen. Primäre und sekundäre Alkohole geben bei der Umsetzung mit NaOH und Schwefelkohlenstoff bekanntlich die entsprechenden Xanthogenate, die ebenfalls schwache Säuren sind. Tertiäre Alkohole geben diese Reaktion allerdings nicht, sondern führen zu ungesättigten Verbindungen.

Die Xanthogenate erhält man am einfachsten so, daß man einige Tropfen des entsprechenden Alkohols (oder Gemisches) mit wenig konzentrierter Natronlauge oder, bei höheren Alkoholen, mit festem NaOH kurz erwärmt, sodann 1—2 ccm Schwefelkohlenstoff zugibt, eventuell nochmals kurz erwärmt und schließlich mit Wasser verdünnt. Die so gebildeten Xanthogenate brauchen nicht isoliert zu werden, sondern man kann die erhaltene wäßrige Lösung unmittelbar der Elektrophorese unterwerfen. Als Träger haben wir Chromatographierpapier S & S 2043 b verwendet, als Laufmittel zunächst 0,05 n NaOH. Diese gibt zwar relativ große Wanderungsweiten, doch werden die Flecken vor allem bei den niederen Alkoholen ziemlich groß und verwaschen. Wesentlich besser bewährt hat sich schließlich ein Veronalpuffer (pH 9,8), in dem die Xanthogenate zwar etwas langsamer wandern, der

[1] Vgl. z. B. *H. Michl*, J. Chromatogr. **1**, 93 (1958); dort auch weitere Literatur.

[2] *S. J. Angyal* und *D. J. McHugh*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 1423; *A. B. Foster*, Chem. & Ind. [London] **1953**, 591; *A. B. Foster* und *M. Stacey*, Chem & Ind. [London] **1953**, 279.

[3] *S. A. Barker*, *E. J. Bourne*, *P. M. Grant* und *M. Stacey*, Nature **177**, 1125 (1956), **178**, 1221 (1956); *J. L. Frahn* und *J. A. Mills*, Chem. & Ind. [London] **1956**, 1137.

[4] *O. Theander*, Acta chem. scandin. **11**, 717 (1957).

[5] *H. Berbalk*, Mh. Chem. **89**, 536 (1958).

aber dafür sehr scharfe Flecken liefert. Die Verwendung eines stärker alkalischen Glycokollpuffers ergab ebenfalls keine befriedigenden Ergebnisse.

Der Nachweis der Xanthogenate erfolgte nach der Elektrophorese zunächst durch Besprühen der durch Warmluft getrockneten Papierstreifen mit einer 3-proz. Lösung von Phosphormolybdänsäure in wäßriger Salzsäure (1:1). Die Xanthogenate erscheinen sofort nach dem Sprühen als rotviolette Flecke, die rasch verblassen und erst nach einiger Zeit als blaue Flecke wieder erscheinen. Die Streifen selbst werden, wenn sie nicht im Dunkeln aufbewahrt werden, ebenfalls blau, so daß es manchmal schwer ist, die etwas intensiver blauen Flecken auf dem blauen Untergrund zu erkennen. Bekanntlich fällen Kupfersalze aus Natriumxanthogenatlösungen gelbes bis braungelbes Kupfer(I)-xanthogenat. Wir haben daher eine schwach essigsaure 1-proz. Kupferacetatlösung (1 g Kupferacetat in 100 ccm Wasser in der Wärme lösen und zur Verhinderung der Hydrolyse einige Tropfen Eisessig zugeben) als Sprühmittel benützt. Die trockenen Elektropherogramme lassen nach dem Sprühen mit dieser Lösung die Xanthogenate als leuchtend gelbe, scharfe Flecke auf weißem Grund erscheinen. Der Nachweis ist sehr empfindlich.

Tabelle 1. Relative Wanderungsweiten prim. und sek. Alkohole, als Xanthogenate, bezogen auf Methanol (Methylxanthogenat) = 100
(Papier S & S 2043 b, Veronalpuffer pH 9,8)

Methanol	100	2-Äthylbutanol	63
Äthanol	87	2-Äthylhexanol	49
n-Propanol	74		
n-Butanol	74	Äthylenglykol	72
n-Pentanol	68	Propylenglykol-1,3	81
n-Hexanol	61	Butylenglykol-1,3	72
n-Octanol	47	Hexylenglykol-2,4	65
n-Nonanol	37		
iso-Propanol	81	Benzylalkohol	72
iso-Butanol	72	α-Phenyläthylalkohol	69
sek. Butanol	76	β-Phenyläthylalkohol	61
iso-Pentanol	71	Furfurylalkohol	78

Die Elektrophorese wurde in der früher beschriebenen Apparatur[6] bei einer Spannung von etwa 20—25 V/cm durchgeführt. Die Analysendauer beträgt etwa 30 Minuten, die Wanderungsweite für Methanol (als Xanthogenat) unter diesen Bedingungen 6—7 cm. Die scheinbare Ionenbeweglichkeit wurde für Methanol zu $10{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm^2. V^{-1}. sec^{-1} gefunden. In der obenstehenden Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse zusammengestellt, wobei der besseren Übersicht wegen nur die Alkohole angeführt sind.

[6] *H. Berbalk* und *O. Schier*, Mh. Chem. **86**, 146 (1955).

Selbstverständlich wurden sie als Xanthogenate untersucht. Die angeführten Zahlen sind relative Wanderungsweiten, bezogen auf die Wanderungsweite von Methanol gleich 100.

Wie aus der Tabelle hervorgeht, fällt die relative Wanderungsweite mit steigender C-Zahl, was auch zu erwarten war. Eine Kettenverzweigung setzt die Werte hinauf, ebenso die Einführung einer zweiten OH-Gruppe. Sekundäre Alkohole wandern schneller als primäre und die Anwesenheit eines aromatischen oder heterocyclischen Ringes im Molekül führt ebenfalls zur Erhöhung der Wanderungsweite, wobei die Stellung der OH-Gruppe einen zusätzlichen Einfluß ausübt (vgl. z. B. n-Octanol, α-Phenyläthylalkohol, β-Phenyläthylalkohol).

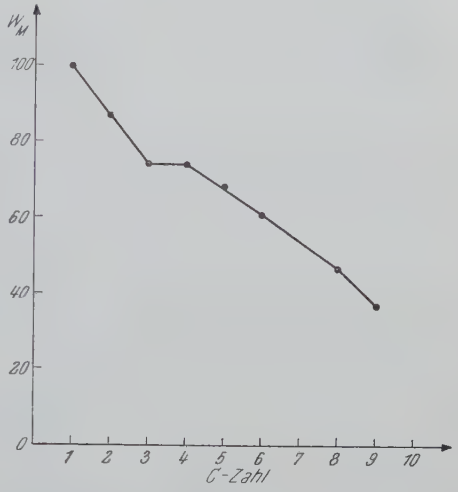


Abb. 1. Relative Wanderungsweite von Xanthogenaten aliphatischer prim. n-Alkohole in Abhängigkeit von der C-Zahl (bezogen auf Methylxanthogenat = 100)

Alle diese Befunde waren zu erwarten, da ja bekannt ist, daß die Dissoziationskonstanten der Alkohole selbst durch die gleichen strukturellen Eigenschaften in ähnlicher Weise beeinflußt werden. Völlig unerwartet war jedoch, daß n-Propanol und n-Butanol die gleichen Wanderungsweiten zeigten. Bei näherer Untersuchung zeigt sich, daß die Abnahme dieser Größe in der Reihe Methanol-Äthanol-n-Propanol stärker ist als bei den folgenden normalen primären Alkoholen. Besonders gut ist dies in Abb. 1 ersichtlich, in der die Steigung der Verbindungsgeraden zwischen C_3 und C_4 einen deutlichen Knick aufweist.

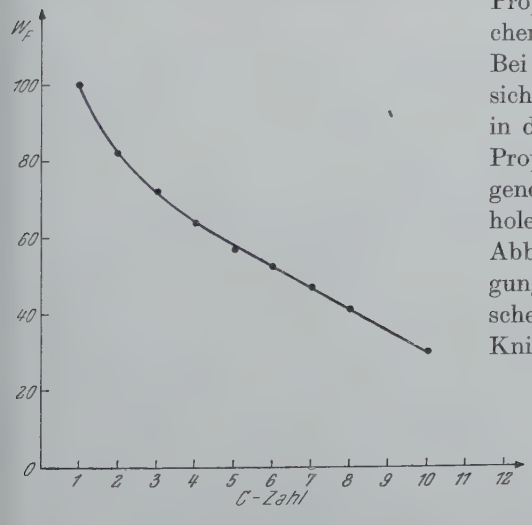


Abb. 2. Relative Wanderungsweite von Hydroxamsäuren aliphatischer n-Aldehyde in Abhängigkeit von der C-Zahl (bezogen auf Formhydroxamsäure)

Da primäre Alkohole mit verzweigter Kette höhere Wanderungsweiten besitzen, kann man diesen unerwarteten Effekt möglicherweise einer Kettenverknäulung zuschreiben, die sich ja erst bei C-Zahlen größer als 3 stärker

bemerkbar macht. Interessanterweise tritt dieser Sprung bei den Hydroxamsäuren der von uns untersuchten Aldehyde[5] nicht ein, wie Abb. 2 zeigt. Hier ist die Verbindungslinie bei den ersten Gliedern der Reihe lediglich etwas gekrümmt (die Werte für Acetaldehyd und n-Propanal wurden neu aufgenommen). Die Anfangskrümmung liegt jedoch in der gleichen Richtung wie bei den Alkoholen und scheint damit ein Beweis für die angenommene Verknäulung zu sein. Genauere Aufschlüsse könnten möglicherweise Viskositätsmessungen an Lösungen der betreffenden Verbindungen liefern.

Im Anschluß an die Untersuchung der Alkohole haben wir noch zwei Merkaptane der Papierelektrophorese unterworfen. Für diese Substanzen eignet sich 0,05 n NaOH als Laufmittel. Die getrennten Merkaptane werden am besten noch feucht mit 2-proz. wäßr. Nitroprussidnatriumlösung besprüht, wodurch sie sofort als rotviolette Flecke sichtbar werden. Ein Trocknen der Streifen empfiehlt sich wegen der großen Flüchtigkeit vor allem der niederen Glieder dieser Reihe nicht. Die erhaltenen Werte sind auf Methylxanthogenat = 100 bezogen.

Tabelle 2. Relative Wanderungsweiten der Mercaptane, bezogen auf Methylxanthogenat = 100

(Papier S & S 2043 b, 0,05 n NaOH, Spannung etwa 20 V/cm, Laufzeit 30 Minuten)

Äthylmercaptan	68
Amylmercaptan	51

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß erstmalig nach der hier beschriebenen Methode nun auch primäre und sekundäre Alkohole sowie Mercaptane der papierelektrophoretischen Analyse leicht zugänglich geworden sind, wobei die Trenneffekte als gut zu bezeichnen sind. Es ist damit möglich geworden, Alkoholgemische wesentlich rascher zu untersuchen, als dies durch Papierchromatographie bisher möglich war. Durch Anwendung besserer Kühlung kann die Feldspannung wesentlich gesteigert und damit die von uns benötigte Analysendauer von etwa 30 Min. erheblich gesenkt werden, so daß eine ausgesprochene Schnellmethode zur Trennung von Alkoholen und Mercaptanen zur Verfügung steht.

Frau *I. Szabolcs* möchte ich an dieser Stelle für die Hilfe bei der Durchführung der Versuche meinen Dank aussprechen.

Das spektrale Verhalten einiger stickstoffhaltiger Heterocyclen

Von

J. Schurz, A. Ullrich und **H. Bayzer**

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Dezember 1958)

Succinimidin wird dargestellt und seine Eigenschaften sowie sein UV- und UR-Spektrum beschrieben; es wird die Beobachtung diskutiert, daß diese Substanz beim Erhitzen in Lösung in eine rotgefärbte Verbindung übergeht und einige diesbezügliche Versuche werden beschrieben. Außerdem wird das UV-Spektrum einiger verwandter Substanzen mitgeteilt und diskutiert.

Nachdem in früheren Arbeiten die UV-Spektren von substituierten Pyridinen[1] und Naphthyridinen[2] sowie deren pH-Abhängigkeit behandelt wurden, sollen hier Messungen an weiteren Heterocyclen mitgeteilt werden. Es handelt sich hierbei zunächst um Stoffe, die bei der Kondensation von 1,5- oder 1,4-Dinitrilen mit Ammoniak entstehen, also 5- und 6-Ringe mit einem Hetero-Stickstoff; teilweise sind diese Substanzen noch mit Azomethingruppen substituiert. Solche Stoffe sind aus zwei Gründen interessant. Zunächst zeigen sie eigenartige Verfärbungserscheinungen; bei bestimmter Behandlung gehen sie nämlich — vermutlich über eine Kondensationsreaktion — in tiefrot gefärbte Produkte über, deren Struktur wir noch nicht aufklären konnten. Möglicherweise sind diese Kondensationsprodukte ähnlich gebaut wie die „rote Kohle"[3]. Zum anderen aber haben wir es hier mit Modellreaktionen für die Hitzeschädigung von

[1] *H. Bayzer*, Mh. Chem. **88**, 72 (1957).

[2] *W. Skoda* und *H. Bayzer*, Mh. Chem. **89**, 5 (1958).

[3] *A. Klemenc* und *G. Wagner*, Z. Anorg. allg. Chem. **239**, 1 (1938); *L. Schmidt, H. P. Boehm* und *U. Hofmann*, Z. Anorg. allg. Chem. **282**, 241 (1955); vgl. *E. Ziegler*, Österr. Chemiker Ztg. **59**, 155 (1958).

hochpolymeren Acrylderivaten zu tun, und daher beanspruchen die hier studierten Stoffe auch unmittelbar technisches Interesse.

Außerdem wollen wir in dieser Arbeit noch einige ergänzende Messungen an Pyridinderivaten mitteilen und auch die UR-Spektren einiger der in der ersten und zweiten Mitteilung dieser Reihe[1, 2] behandelten Substanzen nachtragen.

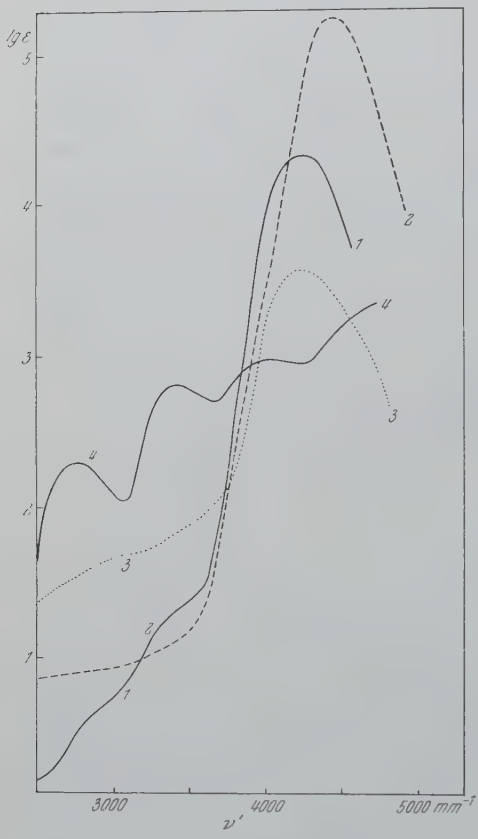


Abb. 1. UV-Spektren von:
1 Succinimidin in Äthanol
2 5-Imino-2-pyrrolidon in Äthanol (c = 0,1 m)
3 Rote Substanz aus 1 in Äthanol (log m)
4 Reaktioprodukt aus Glutardinitril, Natriumamid und Formamid (log m) in Äthanol

1. Pyrrolidin- und Pyrimidin-Derivate

Das UV-Spektrum des Succinimidins (= 2,5-Diiminopyrrolidin) (I) in Äthanol zeigte in Maximum bei 4250 mm^{-1}, wie es auch schon *Elvidge* und *Linstead*[4] fanden (Abb. 1, Kurve 1). Für das Succinimidin wäre eine tautomere Form (das 2-Amino-5-iminopyrrolidin) möglich, in der — im Gegensatz zur Grundform — zwei C=N-Bindungen konjugiert aufscheinen. Aus dem Spektrum läßt sich schwer etwas Sicheres sagen, doch wird man die Grundform für wahrscheinlicher halten, da durch die Konjugation die Absorption der >C=N-Gruppe, die bei 3800—4000 mm^{-1} liegt, wohl rotverschoben werden müßte. Im Succinimidin tritt jedoch sogar eine leichte Violettverschiebung auf. Analog konjugierte >C=C<Systeme (etwa >C=C—C=CH—NR_2[5]) absorbieren z. B. bei 3005—3560 mm^{-1}; und nach *Barany* u. a.[6] übt der Ersatz von

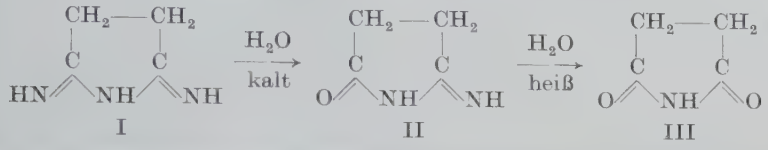
[4] *J. A. Elvidge* und *R. P. Linstead*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 442; vgl. *L. J. Exner*, *M. J. Hurwitz* und *P. L. de Benneville*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 1103 (1955).

[5] *E. A. Braude*, Annu. Reports Progr. Chem. **42**, 105 (1945).

[6] *H. C. Barany*, *E. A. Braude* und *M. Pianka*, J. Chem. Soc. [London] **1949**, 1898.

C durch N in 1,3-Dienen nur einen geringen (hypsochromen) Einfluß auf die Lage der Absorptionsbande aus.

Das UR-Spektrum des Succinimidins wurde ebenfalls aufgenommen (Abb. 2).



Die freie Base (weiße Nadeln) zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich ab 200° C u. Zers. zu verfärben. Gegen Feuchtigkeit ist diese Substanz äußerst empfindlich. Sie wird bereits in der Kälte durch Wasser unter NH_3-Entwicklung zum 5-Imino-2-pyrrolidon (5-Imino-2-ketopyrrolidin II) verseift, während in der Hitze die Verseifung weiterläuft zum Succinimid (III). Wir haben das 5-Imino-2-pyrrolidon dargestellt und sein UV-Spektrum in Äthanol aufgenommen (Abb. 1, Kurve 2); es findet sich nunmehr das Maximum — wieder in Übereinstimmung mit

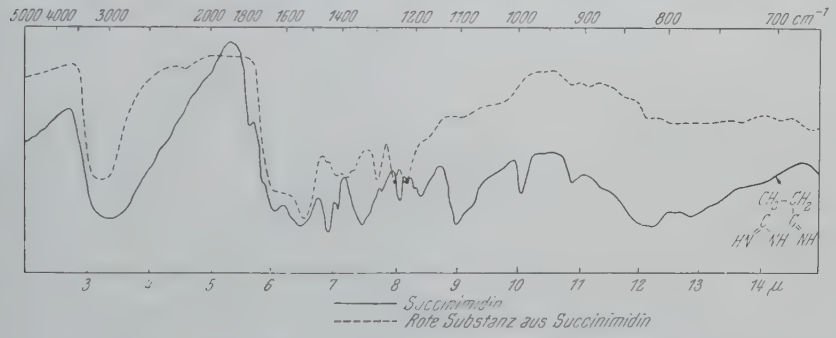


Abb. 2. UR-Spektren von Succinimidin (———) und der daraus erhaltenen roten Substanz (– – –)

früheren Angaben — bei 4430 mm [1]. Auch die letzte Stufe, das Succinimid, haben wir vermessen (Abb. 3, Kurve 1 in Wasser, Kurve 2 in 0,1 n H_2SO_4, Kurve 3 in 0,1 n NaOH). Es zeigt in neutraler und saurer Lösung eine Schulter bei 4200 mm [1], in alkalischer — wo es als Bernsteinsäuremonoamid vorliegt — kein Maximum. *Ley* und *Fischer*[7] stellten ja bereits fest, daß die Imide der gesättigten zweibasischen Säuren erst im äußeren UV absorbieren; sie fanden weiterhin, daß die Aminoderivate der Imide ungesättigter Säuren gelb gefärbt sind und fluoreszieren (wobei die Aminogruppe an sich zu einer starken Rotverschiebung führt); durch Säurezusatz tritt reversible Entfärbung und Violettverschiebung, zugleich Absorptionserniedrigung ein.

Schließlich haben wir noch das Bernsteinsäurediamid hergestellt und

[7] *H. Ley* und *W. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 327 (1913).

sein UV-Spektrum in Wasser aufgenommen (Abb. 3, Kurve 4). Es zeigt das typische Amidspektrum.

Wurde Succinimidin in DMF (Dimethylformamid) gelöst und erhitzt, so begann sich die Lösung bei etwa 100° C nach Rot zu verfärben, die Endstufe war ein tiefes, sattes Rot. Eine analoge Verfärbung (wenn auch weniger intensiv) tritt beim Erhitzen in Formamid und in DMSO (Dimethylsulfoxyd) auf. Bei Zugabe von konz. HCl zur roten DMF-Lösung tritt Entfärbung ein, bei Zugabe von NaOH Gelbfärbung. Devarda-Legierung oder naszierender H_2 führen ebenfalls zur Entfärbung. Beim Stehen an bzw. beim Durchleiten von Luft oder O_2 verfärbt sich die rote Lösung nach Braun. Infolge der starken Eigenabsorption des DMF konnte das UV-Spektrum der Lösung nicht ermittelt werden. Beim Eindunsten der roten Lösung zur Trokkene im Vakuumexsikkator erhielten wir rotviolette Blättchen, die sich beim Erhitzen bei etwa 100° C schwarz verfärbten unter offensichtlicher Zersetzung. Diese Blättchen konnten in Äthanol gelöst und das UV-Spektrum dieser roten Lösung ermittelt werden (Abb. 1, Kurve 3). Es zeigt dasselbe Maximum wie das Succinimidin; wahrscheinlich ist die rote Substanz noch nicht einheitlich. Übrigens trat diese Verfärbung nur beim rohen Succinimidin auf; wurde dieses durch Umkristallisieren aus absol. Alkohol gereinigt, so verschwand diese Erscheinung. Dieses reine Produkt zeigte auch beim Behandeln mit naszierendem H_2 sowie mit heißer 50-proz. NaOH und Pyridin keine Verfärbung; mit heißer 5 n H_2SO_4 trat leichte Gelbfärbung ein. Das 5-Imino-2-pyrrolidon zeigte in Lösung beim Erhitzen keine Verfärbung mehr. Daraus darf man schließen, daß für die Verfärbung die Iminogruppen notwendig, jedoch nicht hinreichend sind.

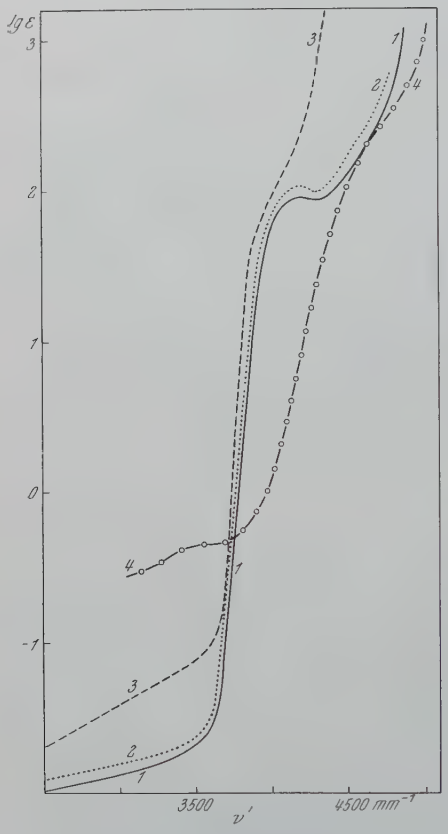


Abb. 3. UV-Spektren von:
1 Succinimid in Wasser
2 Succinimid in 0,1 n H_2SO_4
3 Succinimid in 0,1 n NaOH
4 Bernsteinsäurediamid in Wasser

Die Herstellung des nächsten Homologen, des Glutarimidins, aus Glu-

tarsäuredinitril und Natriumamid in Formamid gelang nicht, selbst nach vier Tagen bei 50—60° schied sich nichts aus, jedoch zeigt das UV-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 1, Kurve 4), daß eine Reaktion eintrat, offensichtlich aber bei weitem nicht vollständig genug verlief, um die Isolierung eines Produktes zu erlauben. Jedenfalls war hier genau so wie bei dem Succinimidin die Reaktionslösung tiefrot gefärbt. Es scheint also die Bildung dieser rotgefärbten Verbindung hier eine zwar unerwünschte, aber sehr starke Nebenreaktion zu sein. Wir möchten vermuten, daß es sich um die Bildung hochkondensierter Verbindungen mit konjugierten C=N-Gruppierungen handelt.

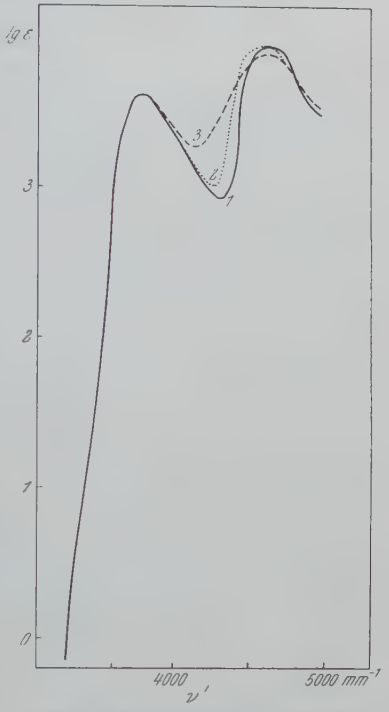


Abb. 4. UV-Spektrum von α-Cyanpyridin 1 in 0,05 n HCl; 2 in H_2O; 3 in 0,05 n NaOH

2. α-Cyanpyridin

Abb. 4 zeigt die UV-Spektren des gereinigten α-Cyanpyridins in Wasser, in 0,05 n HCl und in 0,05 n NaOH. Wir finden ein Maximum bei 3780 mm^{-1}, das durch Säure- oder Laugenzusatz nicht verändert wird, und ein zweites bei 4560 mm^{-1}, das durch Säure nach 4630 mm^{-1} und durch Lauge nach 4600 mm^{-1} verschoben wird; die Verschiebungen sind auf alle Fälle sehr gering. Das erste Maximum erscheint also gegenüber dem Pyridin gegen Rot verschoben, jedoch nicht so weit wie beim 2-Aminopyridin. Das zweite Maximum jedoch ist stärker rotverschoben: gegenüber dem 2-Aminopyridin sind also die Banden beim 2-Cyanpyridin zusammengedrückt. Der geringe Einfluß der pH-Änderung auf die Lage der Absorptionsbanden zeigt, daß wir es hier jedenfalls mit einem recht stabilen System zu tun haben.

3. UR-Spektren substituierter Pyridine und Naphthyridine

Aus der großen Zahl der von uns vermessenen substituierten Pyridine und Naphthyridine seien hier die UR-Spektren der wichtigsten angegeben (Abb. 5). Ohne näher auf die Deutung der sehr komplexen Spektren einzugehen, sei nur darauf hingewiesen, daß alle Derivate (dies gilt auch für die hier nicht gezeigten Spektren) deutliche Banden im Gebiet von 10

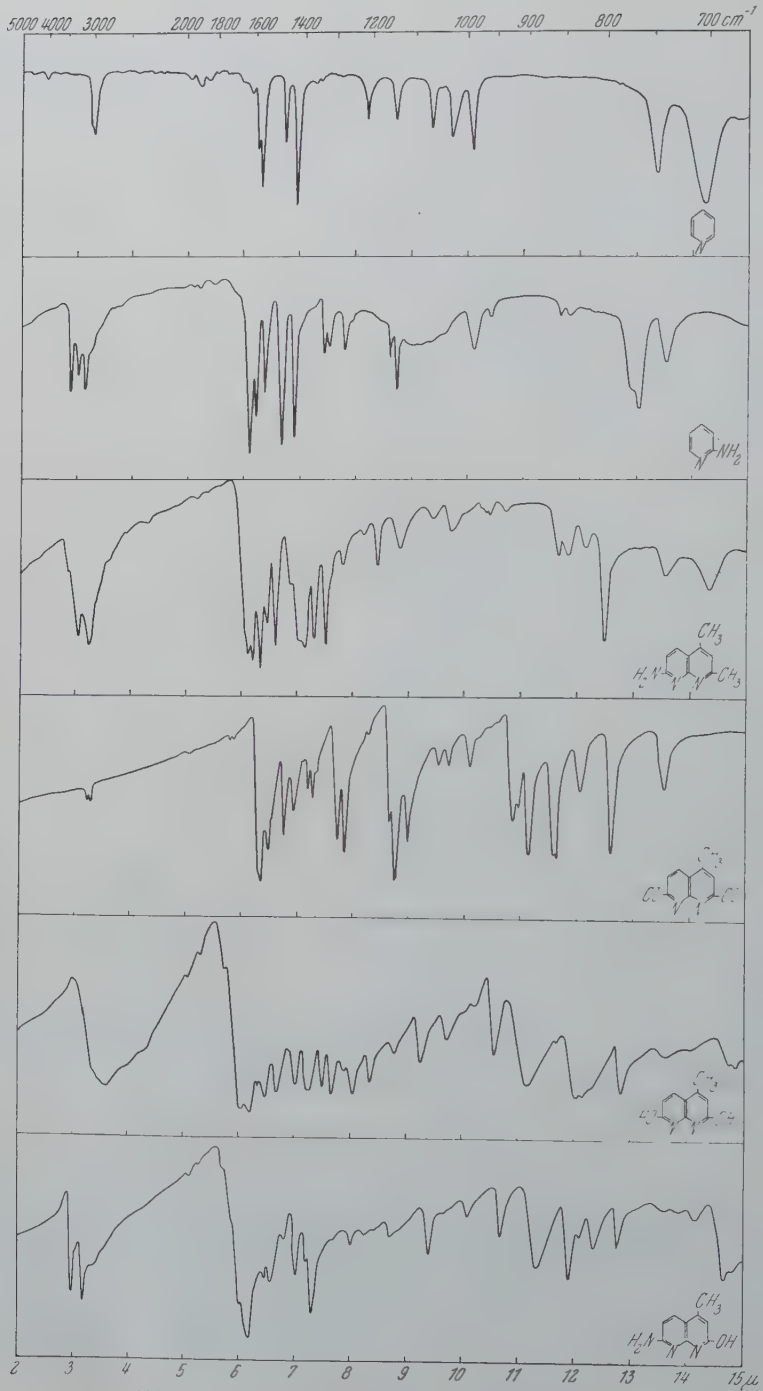


Abb. 5. UR-Spektren einiger Pyridine und Naphthyridine

bis 15 μ zeigen. Überdies sind auch die Banden der C=N-Gruppe stets vorhanden: die C=N-Valenzschwingung sollte für offene Ketten bei 5,9—6,1 μ, für β-ungesättigte offene Ketten etwa in derselben Gegend (5,95—6,15 μ) und für cyclisch konjugierte Lage bei 6,02—6,75 μ liegen. Tatsächlich finden wir in diesem Gebiet deutliche Banden bei allen Spektren, auch bei dem des Succinimidins (Abb. 2). Auf eine neuere Arbeit, in der UR-Banden aromatischer Systeme diskutiert werden, sei hingewiesen[8].

Experimenteller Teil

Succinimidin: Succinodinitril wurde mit Natriumamid in wasserfreiem Formamid bei 50—60° (Trockenschrank) und normalem Druck umgesetzt. Reaktionsdauer zwei Tage[4]. Die Reaktionslösung färbte sich tiefrot und es schied sich das Rohprodukt als weiße, blättrige Masse ab, die keinen Schmelzpunkt zeigte, sondern sich bei 100° C braun zu färben begann. Bei weiterem Erhitzen wird die Substanz schwarz, bis 350° C war kein Schmelzen zu beobachten. Der N-Gehalt (Kjeldahl) betrug 47,2%. Dieses Rohprodukt wurde aus absol. Alkohol umkristallisiert (Einengen notwendig), wobei die reine Substanz in Form von weißen Kristallen erhalten wurde, die sich beim Erhitzen bei 200° C zu verfärben begannen (braun-schwarz). Der N-Gehalt betrug nun 41,9% ($C_4H_7N_3$; ber. 43,27%). Die Substanz ist leicht löslich in DMF und Formamid (wasserfrei), etwas löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, DMSO (wasserfrei), unlöslich in wasserfreiem Äther. In Wasser ist sie unter Verseifung leicht löslich.

5-Imino-2-pyrrolidon: Reines Succinimidin wurde in Wasser gelöst, wobei NH_3 entwickelt wurde[4]. Beim Abkühlen schied sich das Reaktionsprodukt in Form von langen, farblosen Nadeln aus, die sich beim Erhitzen bei 249° C unter Graufärbung zersetzten ohne zu schmelzen. Die Kristalle waren in DMF, DMSO, Formamid, Äthanol und Methanol leicht, im kalten Wasser schwer löslich (in heißem gut unter Verseifung). Der N-Gehalt betrug 27,1% ($C_4H_6N_2O$; ber. 28,56%).

Succinimid: war ein käufliches Präparat (FLUKA) und wurde einmal aus Wasser, zweimal aus Aceton und dann nochmals aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 125° C, UV-Spektrum in Wasser.

Bernsteinsäurediamid wurde aus Bernsteinsäurediäthylester und Ammoniak hergestellt[9] und dreimal aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 141—142° C, UV-Messung in Wasser.

α-Cyanpyridin war ein käufliches Präparat (FLUKA), das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt wurde. Schmp. 27° C.

UV- und UR-Messungen

Die UV-Messungen erfolgten in einem Beckmann-DU-Gerät, einige Kontrollmessungen wurden in einem Zeiss-Opton vorgenommen; es wurde keine Tyndall-Korrektur durchgeführt. Die UR-Spektren wurden in einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21, aufgenommen, und zwar in Form von KBr-Preßlingen.

Dem European Research Associates, Brüssel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

[8] *A. R. Katritzky*, J. Chem. Soc. [London] **1958**, 4162.

[9] *H. v. Fehling*, Ann. Chem. **49**, 196 (1844).

Über die Viskosität wäßriger Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid

Von

S. Alamelu und C. V. Suryanarayana

Aus dem Physikalisch-Chemischen Laboratorium der Annamalai Universität, Annamalainagar, South India

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Oktober 1958)

Die Viskosität wäßriger Lösungen von $HgCl_2$ wurde zwischen 25 und 60° bei verschiedenen Konzentrationen bis zur Sättigungskonzentration bestimmt. Die Viskosität als Funktion der Temperatur gehorcht bei einer vorgegebenen Konzentration *Andrades* Exponentialgleichung (2); diejenige als Funktion der Konzentration bei einer vorgegebenen Temperatur einer für starke Elektrolyte gültigen Gleichung (1) von *Suryanarayana* und *Venkatesan*.

Nach *Suryanarayana* und *Venkatesan*[1–3] folgt die Viskosität als Funktion der Konzentration bei wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte im Konzentrationsbereich von 0 bis zur Sättigung der Exponentialgleichung

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{B' \cdot C_p} \tag{1}$$

Hierin sind B' eine Konstante, η und η_0 die Viskositäten von Lösung sowie Lösungsmittel und C_p das Verhältnis der Molenbrüche von untersuchter Lösung zur gesättigten Lösung.

Die Abhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten von der Tem-

[1] *C. V. Suryanarayana* und *V. K. Venkatesan*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **16**, 149 (1958).

[2] *C. V. Suryanarayana* und *V. K. Venkatesan*, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 442 (1958).

[3] *C. V. Suryanarayana* und *V. K. Venkatesan*, Trans. Faraday Soc. **54**, 1709 (1958).

peratur wird am besten durch die Exponentialgleichung (2) dargestellt, wie zahlreiche Autoren[4–11] unabhängig voneinander fanden:

$$\eta = A \cdot e^{B/T} \qquad (2)$$

Andrades Gleichung, in der allgemein bekannten Form (2), gilt nicht nur für reine, nicht assoziierte Flüssigkeiten, sondern, wie einerseits *Berl, Umstätter* und *Karrer*[12], andererseits *Joshi* und *Solanki*[13] gefunden haben, auch für eine Reihe wäßriger Lösungen. Sie ließ sich in einigen wenigen Fällen auch auf übersättigte wäßrige Lösungen anwenden[14]. Neuere Untersuchungen mit *Venkatesan*[15] haben gezeigt, daß die Gleichung (2) in einem weiten Konzentrationsbereich (bis zur Sättigung) auf wäßrige Lösungen von KCl, NaCl, KNO_3 und $NaNO_3$ angewendet werden kann.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Gültigkeit von *Andrades* Gleichung für wäßrige Lösungen von $HgCl_2$. Nach *Prasad* und Mitarbeitern[16] ist die Dichte solcher Lösungen im Bereich von 1,534 bis 265.2 mMol $HgCl_2$ und die Viskosität bis zu 100 mMol eine lineare Funktion der Konzentration bei 35°. Dies spricht dafür, daß sich $HgCl_2$ in wäßriger Lösung wie ein Nicht-Elektrolyt verhält.

Messungen

Die Lösungen wurden (0,08 m bis Sättigung) durch Einwägen von Wasser und $HgCl_2$ (Analar) hergestellt. Die Viskositäten hat man mit einem *Ostwald*-Viskosimeter in einem Glasthermostaten (Gallenkamp b — 12210) bei einer Temperaturkonstanz von ± 0,05° bestimmt. Die Dichten wurden mittels eines Pyknometers gegen Wasser (Dichten des Wassers nach *Lange*[17])

[4] *J. de Guzman*, An. Soc. espan. Física Quím. **11**, 353 (1913).

[5] *S. Arrhenius*, Medd. Kgl. Vetenskabs akad. Nobelinst. **3**, No. 13 (1916).

[6] *J. Kendall* und *K. P. Monroe*, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1787 (1917), und zwar S. 1799.

[7] *C. V. Raman*, Nature [London] **111**, 532 (1923).

[8] *J. S. Dunn*, Trans. Faraday Soc. **22**, 401 (1926); **1927** I, 868.

[9] *J. Frenkel*, Z. Physik **35**, 652 (1926), und zwar S. 664.

[10] *S. E. Sheppard*, Nature [London] **125**, 489 (1930).

[11] *E. N. da C. Andrade*, Nature [London] **125**, 309 (1930).

[12] *E. Berl, H. Umstätter* und *E. Karrer*, Z. physik. Chem. (A) **152**, 284 (1931).

[13] *S. S. Joshi* und *D. N. Solanki*, J. Indian chem. Soc. **17**, 627 (1940); Chem. Abstr. **36**, 3087 (1942).

[14] *R. Gopal*, J. Indian chem. Soc. **30**, 708 (1953); Chem. Abstr. **48**, 6791 (1954).

[15] *C. V. Suryanarayana* und *V. K. Venkatesan*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **16**, 451 (1958).

[16] *S. Prasad, A. S. Chakravarti* und *B. Prasad*, J. Indian chem. Soc. **15**, 301 (1938); Chem. Zbl. **1939** I, 903.

[17] *N. A. Lange*, „Lange's Handbook of Chemistry," 7. Edit., Handbook Publ., Sandusky, Ohio 1949.

gemessen. Die Daten für die Löslichkeit stammten von *Seidell*[18] und aus der Handbuchliteratur[19]. Gefundene und berechnete Viskositätswerte sowie die daraus abgeleiteten Konstanten der Gleichungen (1), (2) und (3) gehen aus Tabelle 1 hervor.

Diskussion

Abbildung 1 zeigt, daß der dekadische Logarithmus der Viskosität η, gegen C_p aufgetragen, bei jeder Temperatur eine Gerade ergibt.

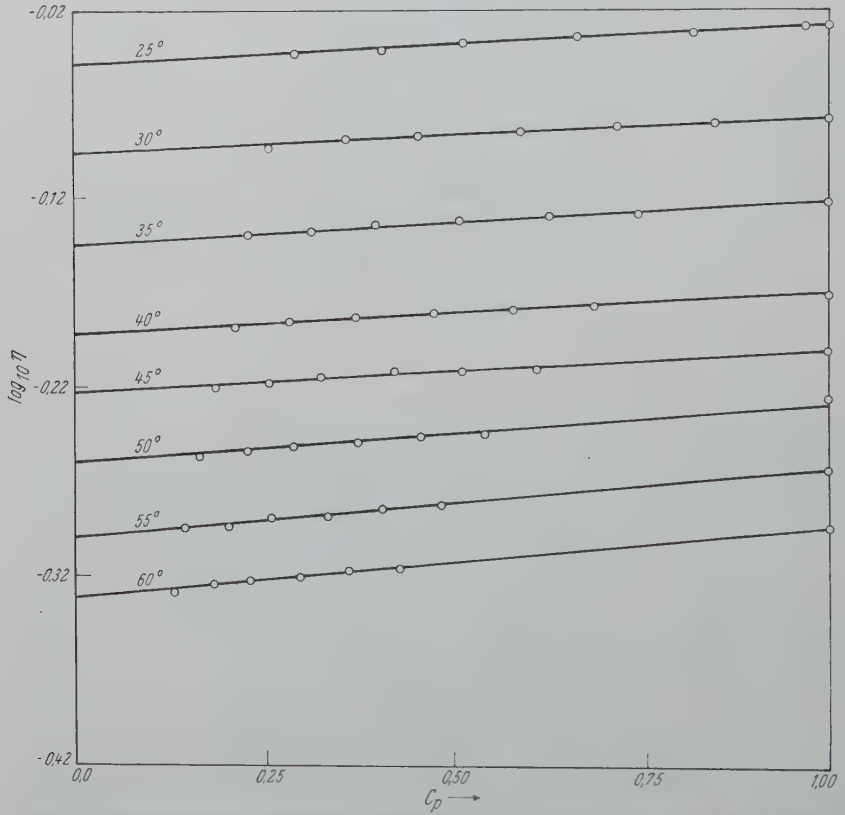


Abb. 1. Abhängigkeit des dekadischen Logarithmus der Viskosität vom C_p in wäßrigen Lösungen von Quecksilber(II)-chlorid

Wäßrige Lösungen von $HgCl_2$ gehorchen also Gleichung (1). Die aus Abbildung 1 abgelesenen Werte für η_0 und B' stimmen — mit Ausnahme

[18] *A. Seidell*, „Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 3. Edit., Vol. 1; D. Van Nostrand Co., New York 1940.

[19] *A. M. Comey*, „Dictionary of Chemical Solubilities: Inorganic", 2. Edit., Macmillan Comp., London 1922.

Tabelle 1. Abhängigkeit der Viskosität wäßriger Quecksilber(II)-chlorid-Lösungen von Konzentration und Temperatur

kg-Molarität von $HgCl_2$	Molenbruch $HgCl_2$	Viskosität in Centipoisen bei °C								Konstanten der Gleichungen (2) bzw. (3)		
		25	30	35	40	45	50	55	60	A	B	E_{vis}
0,08	0,001439	0,9051	0,8134	0,7273	0,6521	0,6071	0,5581	0,5119	0,4746	0,002086	1805	3587
0,11	0,001977	0,9124	0,8183	0,7324	0,6560	0,6119	0,5619	0,5144	0,4780	0,002132	1800	3577
0,14	0,002516	0,9177	0,8215	0,7369	0,6586	0,6149	0,5652	0,5170	0,4804	0,002152	1800	3577
0,18	0,003232	0,9249	0,8269	0,7398	0,6619	0,6167	0,5685	0,5195	0,4832	0,002153	1800	3577
0,22	0,003948	0,9319	0,8294	0,7418	0,6651	0,6179	0,5702	0,5230	0,4837	0,002108	1806	3590
0,26	0,004662	0,9385	0,8343	0,7461	0,6697	0,6191	0,5724	0,5241	0,4851	0,002069	1815	3608
Sättigung		0,9387	0,8345	0,7519	0,6763	0,6336	0,5988	0,5469	0,5113	0,003988	1612	3203
kg-Molarität von $HgCl_2$ bei Sättigung		0,2690	0,3073	0,3497	0,3775	0,4261	0,4790	0,5378	0,5995			
Molenbruch $HgCl_2$ bei Sättigung		0,004822	0,005504	0,006261	0,006754	0,007617	0,008555	0,009594	0,010710			
η_0	extrapol. aus Abb. 1	0,8933	0,8035	0,7211	0,6486	0,5998	0,5508	0,5058	0,4677			
	Lit.-Werte [17]	0,8937	0,8007	0,7225	0,6560	0,5988	0,5494	0,5064	0,4688			
B'	Berechnet	0,05066	0,04353	0,04652	0,04030	0,05258	0,07214	0,07881	0,08551			
	Gefunden	0,04906	0,04146	0,04006	0,03040	0,05643	0,08614	0,07691	0,08706			

der B'-Werte bei 35, 40 und 50° — gut mit den aus der Literatur entnommenen η_0-Werten und den berechneten B'-Werten überein (Tab. 1).

Trägt man $\log_{10}\eta$ gegen den reziproken Wert der absol. Temperatur $(1/T)$ auf, so erhält man für alle sieben geprüften Konzentrationen ebenfalls Gerade. Die Werte für die Konstanten A und B sind in Tabelle 1 enthalten. Bei der Anwendung der Theorie der „absolute reaction rates" auf das Problem der Viskosität erhielt *Eyring*[20, 21] eine der Gleichung (2) ähnliche Exponentialgleichung (3), worin E_{vis} die Aktivierungsenergie für die Strömung ist.

$$\eta = A \cdot e^{E_{\text{vis}}/RT} \tag{3}$$

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, sind die E_{vis}-Werte für alle Konzentrationen mit Ausnahme der Sättigungskonzentration konstant. Auch die Konstante A ist im gesamten Konzentrationsbereich annähernd dieselbe und nur bei gesättigten Lösungen größer.

Die Tatsache, daß *Andrades* Gleichung außer für nicht-assoziierte Flüssigkeiten und für Elektrolyt-Lösungen auch für Lösungen von $HgCl_2$ gilt, das sicher kein Elektrolyt im strengen Sinne ist, spricht dafür, daß die mit der Viskosität verknüpften Faktoren in allen Fällen die gleichen sind. Als wichtige Folgerung aus Gleichung (1) erscheint die Einbeziehung der Sättigungskonzentration in die exponentielle Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration. Dies spricht für eine bis dahin unbekannte hydrodynamische Kraft, die in verschiedenen Lösungen in gleicher Weise bis zur Sättigung variiert und zur Sättigungskonzentration in direkter Beziehung steht. Auf Grund von Literaturstudien haben *Suryanarayana* und *Venkatesan*[22] ausgesprochen, daß der innere Druck in flüssigen Lösungen ein bestimmender Faktor ist, dessen Änderung für entsprechende Änderungen mehrerer physikalischer Eigenschaften mit der Konzentration verantwortlich ist.

---

[20] *H. Eyring* und *J. Hirschfelder*, J. Physic. Chem. **41**, 249 (1937).

[21] *R. H. Ewell* und *H. Eyring*, J. Chem. Physics **5**, 726 (1937).

[22] *C. V. Suryanarayana* und *V. K. Venkatesan*, Acta chim. Acad. Sci. Hung. **17**, (1958).

Über die Addition von Schwefel und Selen an Isonitrile

Von

Maria Lipp, F. Dallacker und **Ingrid Meier zu Köcker**

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 11. Dezember 1958)

Die aus der Addition von Schwefel und Selen an nach verschiedenen Methoden dargestellte Isonitrile resultierenden Isothio- und Isoselenocyanate werden durch Behandlung mit Aminen und Hydrazin-Verbindungen in guten Ausbeuten in die entsprechenden Thio- bzw. Selenoharnstoffe und -semicarbazide übergeführt.

Die bedeutende physiologische Wirksamkeit der Thioharnstoffe und Thiosemicarbazide legte es nahe, auch für die bisher noch weniger untersuchten Selenanaloga ein leicht durchführbares Herstellungsverfahren zu suchen. Dabei wurden die bei der Darstellung von Thioharnstoffen und Thiosemicarbaziden gemachten Erfahrungen dem neuen Verfahren zugrunde gelegt.

Die Überführung von Isonitrilen in Isothiocyanate wurde erstmals von *Weith*[1] untersucht und von *Nef*[2] näher beschrieben. *Weith* erhielt dabei stets N,N'-Diphenylthioharnstoff an Stelle des gesuchten Phenylisothiocyanates, da er nachweislich mit anilinhaltigem Phenylisonitril arbeitete. *Nef* dagegen führte Äthylisonitril durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff im Einschlußrohr in Äthylisothiocyanat über. Von diesen Beobachtungen ausgehend, versuchten wir den direkten Weg vom Isonitril zum Thioharnstoff, ohne das sich bildende Isothiocyanat zu isolieren.

Eine Umsetzung von Aryl- und Alkylisonitrilen mit äquivalenten Men-

---

[1] *W. Weith*, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 210 (1873).

[2] *J. U. Nef*, Ann. Chem. **280**, 296 (1894).

gen elementarem Schwefel und einem Amin in alkoholischer Lösung führt glatt zu den gewünschten 1,3-disubstituierten Thioharnstoffen. In Analogie dazu entsteht leicht aus Isonitril, Schwefel und Phenylhydrazin das entsprechende 1,4-disubstituierte Thiosemicarbazid.

Die gleiche Reaktion ergibt mit Selen die entsprechenden Selenoharnstoffe und die noch nicht beschriebenen 1,4-disubstituierten Selenosemicarbazide.

$$R \cdot \overset{(+)}{N} \equiv \overset{(-)}{C} + Se + \begin{cases} NH_2 \cdot R' & \longrightarrow R \cdot NH \cdot CSe \cdot NH \cdot R' \\ NH_2 \cdot NH \cdot R' & \longrightarrow R \cdot NH \cdot CSe \cdot NH \cdot NH \cdot R' \end{cases}$$

Die Anlagerung von elementarem Selen an Phenylisonitril wurde bereits von *K. A. Jensen* und *E. Frederiksen*[3] beschrieben. Phenylselenosenföl ist sehr unbeständig und läßt sich nur unter erheblicher Zersetzung destillieren[4–7]. Dieser Herstellungsweg der Selenoharnstoffe und Selenosemicarbazide ist somit sehr verlustreich. Das von uns bevorzugte Verfahren ergibt bedeutend bessere Ergebnisse. Die Umsetzung verläuft in absolutem Äthanol bei Reaktionszeiten zwischen 5 und 24 Stdn., wobei die Reaktion mit Selen zeitlich gegenüber Schwefel begünstigt ist. Aromatische Isonitrile reagieren zudem schneller als aliphatische. Das Ende der Reaktion läßt sich durch ein Nachlassen bzw. Verschwinden des Isonitrilgeruches feststellen. Versuche, auf gleichem Wege zu den entsprechenden Tellurverbindungen zu gelangen, blieben bisher ohne Erfolg. Die Selenoharnstoffe[8] und Selenosemicarbazide[3, 9, 10, 11] sind wie die analogen Schwefelverbindungen gut kristallisierende Substanzen. Sie schmelzen meist unter Zersetzung und Abscheidung von Selen (Schmp. 217°)[10]. Die Zersetzungspunkte, besonders die der Isonicotinoylselenosemicarbazide, sind stark abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit und der Temperatur, bei der die Probe in den Schmelzpunktsapparat gebracht wird[9]; bei den Verbindungen 34—48 wählten wir 150°.

Alle hergestellten Selenderivate sind nur unter Lichtabschluß längere

[3] *K. A. Jensen* und *E. Frederiksen*, Z. anorg. Chem. **230**, 31 (1936).
[4] *E. Sell* und *G. Zierold*, Ber. dtsch. chem. Ges. **7**, 1231 (1874).
[5] *H. Stolte*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 2350 (1886).
[6] *C. Hasan* und *R. F. Hunter*, J. Chem. Soc. [London] **1935**, 1764.
[7] *F. Zetzsche* und *H. Pinske*, Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1022 (1941).
[8] *H. Rheinboldt* in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl) Bd. 9, S. 1187, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1957.
[9] *H. G. Mautner* und *W. D. Kumler*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 97 (1956).
[10] *H. Huls* und *M. Renson*, Bull. soc. chim. Belges **65**, 511, 684, 696 (1956), **66**, 55, 249 (1957); Chem. Abstr. **51**, 222 g, 5727 c, 5727 i, 9315 e (1957); **52**, 1068 b (1958).
[11] K. *Bednarz*, Dissert. Pharm. **9**, 249 (1957); Chem. Abstr. **52**, 8083 f (1958).

Zeit haltbar[12]. Am Tageslicht färben sie sich infolge Selenabscheidung rot. Erhitzen in Dimethylformamid, Isopropylalkohol, n-Butanol, Eisessig, Aceton, Chloroform, teilweise auch Äthanol und Methanol führt ebenfalls zur Abscheidung von rotem bzw. schwarzem Selen. Die Isonicotinoylselenosemicarbazide zeichnen sich durch ihre Schwerlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln aus; sie sind lediglich in Dimethylformamid und Pyridin gut löslich. Alle hergestellten Selenderivate verbrennen mit einer charakteristischen blauen Flamme und geben mit

Tabelle 1. Übersicht über die hergestellten Isonitrile

Nr.	R	Sdp. °C/Torr	Ausb. % d. Th.	Dichte ρ_D^{20}	Brechung n_D^{20}	Mol-Refr. R_D ber.	Mol-Refr. R_D gef.	Literatur-zitat
1	n—C_4H_9—	53—54/55	45	0,7732	1,3950	25,71	25,77	13
2	n—C_6H_{13}—	62/15	66	0,7918	1,4150	34,94	35,16	14
3	n—C_7H_{15}—	84—86/21	68	0,7966	1,4227	39,56	39,99	
4	n—C_8H_{17}—	93/14	62	0,8032	1,4260	44,18	44,41	14
5	n—C_9H_{19}—	124/32	62	0,8037	1,4295	48,80	49,21	
6	n—$C_{10}H_{21}$—	125/15	58	0,8096	1,4329	53,42	53,69	
7	n—$C_{11}H_{23}$—	133/13	56	0,8148	1,4360	58,03	58,18	
8	n—$C_{12}H_{25}$—	154—155/17	64	0,8190	1,4389	62,65	62,72	
9	$C_6H_5 \cdot CH_2$	91—92/12	46	0,9916	1,5216	35,96	36,01	15
10	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	114—115/13	48	0,9809	1,5194	40,58	40,61	

Silbernitratlösung einen schwarzen Niederschlag (Ag_2Se). Die Selenosemicarbazide weisen in sehr verd. alkohol. Lösung mit Kupfersulfat eine dunkelgrüne Färbung auf. Die Tabellen 1, 2, 3, 4, 5 und 6 enthalten die von uns dargestellten Verbindungen.

Die physiologischen Eigenschaften vorgenannter Verbindungen werden in einer späteren Veröffentlichung bekanntgegeben.

---

[12] Organic Syntheses Vol. **36**, 25 (1956).

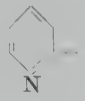
[13] *T. L. Davis* und *W. E. Yelland*, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 1998 (1937).

[14] *H. Feuer, H. Rubinstein* und *A. T. Nielsen*, J. Org. Chem. **23**, 1107 (1958).

[15] *W. Schneidewind*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 1329 (1888).

Tabelle 2. Übersicht über die hergestellten Thioharnstoffe
$R_1 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot R_2$

Nr.	R_1	R_2	Umkrist. aus	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel Mol.-Gew.		% C	% H	% N	Literaturzitat
11	n—C_6H_{13}—	C_6H_5—	P	103	67	$C_{13}H_{20}N_2S$	ber.	66,05	8,54	11,87	16
						236,4	gef.	66,17	8,42	11,80	
12	n—C_7H_{15}—	C_6H_5—	P	69—70	69	$C_{14}H_{22}N_2S$	ber.	67,16	8,87	11,21	16
						250,4	gef.	67,17	8,89	11,12	
13	n—C_8H_{17}—	C_6H_5—	P	52—53	53	$C_{15}H_{24}N_2S$	ber.	68,14	9,15	10,61	17
						264,4	gef.	68,13	9,07	10,46	
14	n—C_9H_{19}—	C_6H_5—	P	64—65	89	$C_{16}H_{26}N_2S$	ber.	69,01	9,41	10,06	
						278,4	gef.	68,75	9,38	10,36	
15	n—$C_{10}H_{21}$—	C_6H_5—	P	74—75	75	$C_{17}H_{28}N_2S$	ber.	69,80	9,65	9,58	
						292,5	gef.	69,85	9,50	9,66	
16	n—C_6H_{13}—	(p) $CH_3O \cdot C_6H_4$—	P	81—82	62	$C_{14}H_{22}N_2OS$	ber.	63,12	8,34	10,53	
						266,4	gef.	63,35	8,44	10,48	
17	n—C_7H_{15}—	(p) $CH_3O \cdot C_6H_4$—	P + B	87	78	$C_{15}H_{24}N_2OS$	ber.	64,27	8,64	10,01	18
						280,4	gef.	64,30	8,64	10,14	
18	n—C_8H_{17}—	(p) $CH_3O \cdot C_6H_4$—	P + B	92	69	$C_{16}H_{26}N_2OS$	ber.	65,25	8,91	9,52	
						294,4	gef.	65,25	8,92	9,63	
19	n—C_9H_{19}—	(p) $CH_3O \cdot C_6H_4$—	C	96—97	60	$C_{17}H_{28}N_2OS$	ber.	66,18	9,16	9,08	
						308,5	gef.	66,06	9,07	9,45	
20	n—$C_{10}H_{21}$—	(p) $CH_3O \cdot C_6H_4$—	P + B	95	63	$C_{18}H_{30}N_2OS$	ber.	67,04	9,38	8,70	
						322,5	gef.	67,28	9,40	8,54	
21	n—C_6H_{13}—	(p) $C_2H_5O \cdot C_6H_4$—	P	73—74	73	$C_{15}H_{24}N_2OS$	ber.	64,27	8,64	10,01	
						280,4	gef.	63,99	8,64	10,11	
22	n—C_7H_{15}—	(p) $C_2H_5O \cdot C_6H_4$—	P	59—60	58	$C_{16}H_{26}N_2OS$	ber.	65,26	8,91	9,53	
						294,5	gef.	65,30	8,92	9,52	

23	n—C_8H_{17}—	(p) $C_2H_5O \cdot C_6H_4$—	P	78	71	$C_{17}H_{28}N_2OS$	ber. 66,18	9,16	9,08	
						308,5	gef. 65,80	9,24	9,45	
24	n—C_9H_{19}—	(p) $C_2H_5O \cdot C_6H_4$—	P	78	70	$C_{18}H_{30}N_2OS$	ber. 67,04	9,38	8,69	
						322,5	gef. 67,04	9,28	8,67	
25	n—$C_{10}H_{21}$—	(p) $C_2H_5O \cdot C_6H_4$—	P	77	91	$C_{19}H_{32}N_2OS$	ber. 67,81	9,59	8,34	
						336,5	gef. 67,90	9,61	8,22	
26	(p) $CH_3O \cdot C_6H_4$—	(p) $CH_3O \cdot C_6H_4$—	IP	188	65	$C_{15}H_{16}N_2O_2S$	ber. 62,46	5,60	9,72	[18]
						288,4	gef. 62,62	5,54	9,83	
27	(p) $CH_3 \cdot C_6H_4$—		W + D	190—191	32	$C_{13}H_{13}N_3S$	ber. 64,17	5,39	17,27	[19]
						243,3	gef. 64,32	5,43	17,54	

[16] *R. F. Hunter*, J. Chem. Soc. [London] **1926**, 2951.

[17] *J. v. Braun*, *G. Blessing* und *F. Zobel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 1993 (1923).

[18] *K. N. Campbell*, *B. K. Campbell* und *S. J. Patelski*, Proc. Indiana Acad. Sci. **53**, 119 (1943); Chem. Abstr. **39**, 881[3] (1945).

[19] *A. C. Roy* und *P. C. Guha*, J. Sci. Ind. Research [India] **9 B**, 262 (1950); Chem. Abstr. **45**, 6636 b (1951). *N. P. Buu-Hoï*, *N. D. Xuong* und *N. H. Nam*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 1573.

Tabelle 3. Übersicht über die dargestellten Thiosemicarbazide
$R_1 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot NH \cdot R_2$

Nr.	R_1	R_2	Umkrist. aus	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel Mol.-Gew.	% C	% H	% N	Literatur-zitat
28	n—C_6H_{13}—	C_6H_5—	P	132	46	$C_{13}H_{21}N_3S$	ber. 62,11	8,42	16,72	
						251,4	gef. 62,13	8,43	16,84	
29	(p) $CH_3 \cdot C_6H_4$—	C_6H_5—	IP	173	48	$C_{14}H_{15}N_3S$	ber. 65,33	5,88	16,33	[20]
						257,3	gef. 65,42	5,84	16,51	

[20] *W. Marckwald*, Ber. dtsch. chem. Ges. **25**, 3107 (1892); *A. E. Dixon*, J. Chem. Soc. [London] **61**, 1013 (1892); *R. v. Walther* und *A. Stenz*, J. prakt. Chem. [2] **74**, 229 (1906).

Tabelle 4. Übersicht über die hergestellten Selenoharnstoffe
$R_1 \cdot NH \cdot CSe \cdot NH \cdot R_2$

Nr.	R_1	R_2	Umkrist. aus	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel Mol.-Gew.	% C	% H	% N	Literatur-zitat
30	C_6H_5—	C_6H_5—	T	185—186	36	$C_{13}H_{12}N_2Se$	ber. 56,73	4,40	10,19	3, 5, 6
						275,2	gef. 56,92	4,42	10,15	
31	(p) $CH_3 \cdot C_6H_4$—	(p) $CH_3 \cdot C_6H_4$—	T	172—174	45	$C_{15}H_{16}N_2Se$	ber. 59,41	5,32	9,28	7
						303,2	gef. 59,15	5,29	9,37	
32	n—C_6H_{13}—	(p) $CH_3O \cdot C_6H_4$	C	99—100	62	$C_{14}H_{22}N_2OSe$	ber. 53,67	7,08	8,94	
						313,3	gef. 53,60	7,04	8,57	
33	n—C_8H_{17}—	(p) $CH_3O \cdot C_6H_4$—	C	103	61	$C_{16}H_{26}N_2OSe$	ber. 56,31	7,68	8,21	
						341,3	gef. 56,66	7,77	8,11	

Tabelle 5. Übersicht über die dargestellten Selenosemicarbazide
$R_1 \cdot NH \cdot CSe \cdot NH \cdot NH \cdot R_2$

Nr.	R_1	R_2	Umkrist. aus	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel Mol.-Gew.	% C	% H	% N
34	n—C_8H_{17}—	C_6H_5-	P + B	122	60	$C_{15}H_{25}N_3Se$	ber. 55,21	7,73	12,89
						326,3	gef. 55,35	7,65	12,84
35	(p) $CH_3 \cdot C_6H_5$—	C_6H_5—	T	165—166	52	$C_{14}H_{15}N_3Se$	ber. 55,27	4,97	13,82
						304,3	gef. 55,30	4,88	14,00
36	n—C_8H_{17}—	(p) $NO_2 \cdot C_6H_4$	T	165—167	48	$C_{15}H_{24}N_4O_2Se$	ber. 48,51	6,52	15,09
						371,3	gef. 48,53	6,54	15,08
37	$C_6H_5 \cdot CH_2$—	C_6H_5-	T	127—128	55	$C_{14}H_{15}N_3Se$	ber. 55,27	4,97	13,82
						304,3	gef. 55,44	5,04	14,00
38	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$-	C_6H_5-	T	171—172	69	$C_{15}H_{17}N_3Se$	ber. 56,60	5,39	13,22
						318,3	gef. 56,61	5,38	13,29

Tabelle 6. Übersicht über die dargestellten Isonicotinoylselenosemicarbazide
$R \cdot NH \cdot CSe \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_5H_4N$

Nr.	R	Umkrist. aus	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	Summenformel Mol.-Gew.	% C	% H	% N
39	n—C_4H_9—	Py + To	203—204	76	$C_{11}H_{16}N_4OSe$	ber. 44,15	5,39	18,73
					299,2	gef. 44,41	5,38	18,30
40	n—C_6H_{13}—	Py + To	196—198	81	$C_{13}H_{20}N_4OSe$	ber. 47,71	6,17	
					327,3	gef. 47,62	6,29	
41	n—C_7H_{15}—	Py + To	192—193	73	$C_{14}H_{22}N_4OSe$	ber. 49,26	6,50	16,42
					341,3	gef. 49,08	6,48	16,56
42	n—C_8H_{17}—	Py + To	190—191	92	$C_{15}H_{24}N_4OSe$	ber. 50,71	6,81	
					355,3	gef. 51,02	6,58	
43	n—C_9H_{19}—	Py + To	192—193	89	$C_{16}H_{26}N_4OSe$	ber. 52,04	7,10	
					369,4	gef. 52,24	6,92	
44	n—$C_{10}H_{21}$—	Py + To	199—200	85	$C_{17}H_{28}N_4OSe$	ber. 53,25	7,37	14,62
					383,4	gef. 53,36	7,35	14,61
45	n—$C_{11}H_{23}$—	Py + To	191—192	52	$C_{18}H_{30}N_4OSe$	ber. 54,40	7,62	14,10
					397,4	gef. 54,04	7,51	13,81
46	n—$C_{12}H_{25}$—	Py + To	192—194	70	$C_{19}H_{32}N_4OSe$	ber. 55,47	7,85	
					411,4	gef. 55,60	7,77	
47	$C_6H_5 \cdot CH_2$—	Py + To	211—212	62	$C_{14}H_{14}N_4OSe$	ber. 50,46	4,24	16,82
					333,3	gef. 50,41	4,23	16,86
48	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2$—	Py + To	212—213	53	$C_{15}H_{16}N_4OSe$	ber. 51,88	4,65	
					347,3	gef. 51,54	4,62	

Lösungsmittel: P = Petroläther (Sdp. 40—80 °) B = Benzol W = Wasser D = Dioxan IP = Isopropylalkohol T = Trichloräthylen Py = Pyridin To = Toluol

Experimenteller Teil

Die als Ausgangsprodukte verwendeten Isonitrile wurden nach der Methode von *Hofmann*[21], nach *Gautier*[22] oder nach *Hertel* und *Corey*[23] hergestellt.

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

1,3-disubstituierte Thioharnstoffe bzw. 1,4-disubstituierte Thiosemicarbazide: 0,1 Mol Isonitril wird mit 0,12 Mol Schwefel und 0,1 Mol Amin bzw. Phenylhydrazin und etwa 400 ccm absol. Äthanol unter Rühren bis zum Verschwinden der Isonitrilreaktion erhitzt (etwa 15 bis 20 Stdn.). Man filtriert vom nicht umgesetzten Schwefel ab und dampft das Filtrat unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Kristallisation bzw. zur Trockne ein. Den Rückstand kristallisiert man aus dem in Tabelle 2 und Tabelle 3 angegebenen Lösungsmittel um.

1,3-disubstituierte Selenoharnstoffe bzw. 1,4-disubstituierte Selenosemicarbazide: 0,1 Mol Isonitril wird mit 0,12 Mol rotem Selen und 0,1 Mol Amin, Arylhydrazin bzw. Säurehydrazid in etwa 400 ccm absol. Äthanol unter Rühren und Einleiten von Stickstoff bis zum Verschwinden der Isonitrilreaktion unter Rückfluß erhitzt (etwa 5 bis 15 Stdn.). Ein Abdunkeln der Apparatur fördert die Ausbeute beträchtlich. Nach Verschwinden des Isonitrilgeruches (Vorsicht: vielfach H_2Se!) filtriert man das abgekühlte Produkt. Niederschlag und Filtrat werden getrennt aufgearbeitet, da sich je nach den verwendeten Ausgangsmaterialien das Reaktionsprodukt mehr oder weniger in Äthanol löst. Die Isonicotinoyl-selenosemicarbazide sind in der Kälte in Äthanol völlig unlöslich und befinden sich mit überschüssigem Selen im Niederschlag. Im Filtrat wird das Äthanol im Vak. bis zur beginnenden Kristallisation abgezogen. Der selenhaltige Niederschlag wird in der Kälte in Dimethylformamid gelöst, vom Selen abfiltriert und in einen genügend großen Überschuß von Wasser eingetropft. Man filtriert ab und kristallisiert aus den in den Tabellen angegebenen Lösungsmitteln um.

---

[21] *A. W. Hofmann*, Ann. Chem. **144**, 117 (1867); *L. Malatesta*, Gazz. chim. ital. **77**, 238 (1947).

[22] *A. Gautier*, Ann. chim. [4] **17**, 203 (1869); *H. Rupe* und *K. Glenz*, Ann. Chem. **436**, 201 (1924).

[23] *J. Hagedorn* und *H. Tönjes*, Pharmaz. **12**, 570 (1957). *W. R. Hertel* und *E. J. Corey*, J. Org. Chem. **23**, 1221 (1958).

Fällungsvorgänge als Ursache chromatographischer Fixierung anorganischer Ionen

Von

E. Hayek, F. Lorenz, H. Schimann und H. Ude

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 24. Dezember 1958)

Die Vorgänge bei der Chromatographie anorganischer Schwermetall-Kationen an Al_2O_3 und ähnlichen Adsorbentien erscheinen formal meist als Ionenaustausch oder molekulare Adsorption. Sie lassen sich jedoch vielfach auf Fällungsreaktionen zurückführen. Argumente für und gegen diese Erklärung werden diskutiert und neue Versuchsergebnisse beigebracht, welche diese Ansicht stützen, insbesonders der Vergleich der pH-Charakteristik im Suspensions- und Säulenversuch und die Reihung an verschiedenen Adsorbentien, welche wie Al_2O_3 durch Pufferung ein pH-Gebiet einstellen, das Fällung verursachen muß.

Neben den vielseitig angewandten und theoretisch gut fundierten Methoden der Ionenaustauscher- und der Verteilungschromatographie anorganischer Ionen, diese meist als Papierchromatographie durchgeführt, sind in den letzten 20 Jahren zahlreiche Publikationen[1] erschienen, welche chromatographische Vorgänge betreffen, die sich nicht eindeutig einer dieser Gruppen zuordnen lassen. Sie werden vielmehr meist durch Adsorptions- oder Austauschvorgänge gedeutet, seltener wird versucht, sie durch Fällungsreaktionen zu erklären, wobei mangels klarer Begriffsbildungen die widersprechendsten Ergebnisse aufscheinen.

Im folgenden werden aus der Literatur diejenigen Versuchsergebnisse und Beweisgründe, welche gegen und für das Vorliegen von Fällungs-

[1] Vgl. Sammelreferat über Adsorptions- und Fällungschromatographie anorganischer Verbindungen. *E. Hayek*, J. Chromatogr. (im Druck), auf welches in bezug auf Vollständigkeit der Literatur ausdrücklich verwiesen wird.

reaktionen sprechen, diskutiert und durch eigene Versuchsergebnisse ergänzt, um eine weitergehende Beurteilung dieses verwickelten Problems zu ermöglichen.

I. Gegen Fällung als Ursache der Fixierung

von Schwermetall-Kationen an der Al_2O_3-Säule wird angeführt:

I. 1. Die Reihenfolge der Fixierung entspricht nicht der Hydroxydlöslichkeit[2].

Gegenargumente:

a) Wenn Fällung als Ursache der Fixierung anzunehmen ist, wird meist mit dem Kation auch Anion festgehalten. Es fallen also nicht immer Hydroxyde, sondern häufig Basische Salze, deren Fällung nicht mit der Hydroxydlöslichkeit parallel gehen muß.

b) Im speziellen Fall der Lanthanide geht die Reihung parallel der Hydroxydlöslichkeit[3].

I. 2. Basische Salze können nicht Ursache der Fixierung sein[4], weil die zu erwartende Beeinflussung[5] ihrer Reihung durch verschiedene Anionen nicht eintritt.

Gegenargumente:

a) Die Beeinflussung, z. B. die Stabilitätserhöhung durch Zusatz von Sulfat an Stelle von Nitrat, geht im allgemeinen bei allen Kationen in gleiche Richtung. Sie verursacht daher keine Änderung der Reihung, sondern nur eine Änderung der Zonenlänge und Eluierbarkeit.

b) Eine Beeinflussung der Zonenlänge[2] tritt auch bei der gleichzeitigen Chromatographie mehrerer Kationen ein, wobei nur die Zonenlänge der tiefer fixierten Kationen verkürzt erscheint. Dies ergibt sich aus der Anreicherung der abfließenden Flüssigkeit an Anionen, wenn nach $MeX_2 + OH^- = Me(OH)X + X^-$ ein Teil des dem ersten Kation zugehörigen Anions in der durch Aufsaugen eines Teiles des Wassers konzentrierten Lösung verbleibt (Na^+-hältiges Al_2O_3 vorausgesetzt). Es kann nun die Ausfällung des folgenden Kations als Basisches Salz gegenüber einer anionärmeren basischen Verbindung — oder einem Gemisch — durch X^- begünstigt werden, so daß weniger OH^--Ion, aus einer kürzeren Al_2O_3-Zone, völlige Fixierung der gleichen Kationmenge bewirkt. Vgl. ferner II. 1.

---

[2] *G. M. Schwab* und *K. Jockers*, Angew. Chem. **50**, 546 (1937).
[3] *W. Fischer*, Angew. Chem. **62**, 413 (1950).
[4] *G. M. Schwab* in *Böttger*, Phys. Meth. Analyt. Chem. III, 60 (1939).
[5] *E. Hayek*, Mh. Chem. **65**, 233 (1935).

c) Eine Beeinflussung der Reihung tritt durch solche Anionen ein, die besonders schwer lösliche Verbindungen liefern[6]; diese müssen jedoch keine basischen Salze sein (vgl. Versuchsteil III).

I. 3. Basische Salze können nicht die Ursache sein, weil das pH-Gebiet, in dem die Fixierung stattfindet, zu sauer ist[7].

Gegenargumente:

a) Basische Salze sind in der Regel nur im sauren Gebiet stabil. Schon die im anschließenden Gebiet höheren pH-Wertes beständigen Hydroxyde fallen meist bei pH < 7. Die Grenze auf der sauren Seite ist durch den pH-Wert der Salzlösung charakterisiert, welcher z. B. bei folgenden Werten liegt[8] (in n/10 Lösung): $CuSO_4$ 4,3, $Pb(NO_3)_2$ 4,2, $Al_2(SO_4)_3$ 3,6.

b) Statische Versuche, welche obigen Einwendungen zugrunde liegen, sind nur in gewissen Grenzen geeignet, Rückschlüsse auf die Zustände an der Säule zu gestatten, da sich an dieser extremere pH-Werte als im Suspensionsversuch ausbilden; vgl. *Hayek*[9] und Versuchsteil III.

I. 4. Die Untersuchung des Systems Al_2O_3-Metallsalzlösung unter dem Gesichtspunkt der Phasenregel ergibt, daß die Existenz einer eigenen festen Phase Basisches Salz nicht möglich erscheint[7].

Gegenargument:

Wie zu I. 3. b.

I. 5. Die Umsetzungen auf der Al_2O_3-Säule erweisen sich analytisch als Austauschreaktion des Metalls gegen Natrium (vgl. [1]).

Gegenargument:

Das aus der Herstellung in den käuflichen Al_2O_3-Präparaten enthaltene Na^+-Ion ist dort im wesentlichen als Aluminat gebunden und wird leicht zu NaOH hydrolysiert. Die chromatographische Reaktion läßt sich in folgende Stufen zerlegen:

$$>Al—O—Na + H_2O = >Al — OH + NaOH \qquad (1)$$

$$NaOH + MeX_2 = NaX + Me(OH)X \qquad (2)$$

Sie erscheint formal als Austausch, ist aber eine Fällungsreaktion. Die Umsetzung ist dabei keineswegs auf die Stellen lokalisiert, an denen das Na^+-Ion ursprünglich saß.

[6] *E. Hayek* und *F. Lorenz*, Mh. Chem. **84**, 647 (1953).
[7] *J. D'Ans* und *D. Jänchen*, Chemiker-Ztg. **79**, 605 (1955) und andere.
[8] *H. F. Brown* und *J. A. Cranston*, J. Chem. Soc. [London] **1940**, 578.
[9] *E. Hayek* und *H. Schimann*, Mh. Chem. **88**, 686 (1957).

I. 6. Die Umsetzungen von (Schwer-)Metallsalzlösungen auf reinen Al_2O_3-Säulen erweisen sich analytisch als äquivalente Fixierung von Kation und Anion, sie sind daher als molekulare Adsorption oder auf Grund elektrostatischer Kräfte zu erklären[1].

Gegenargument:

An reinem Al_2O_3, ebenso am Na^+-hältigen über die Reaktion nach Gl. (1) und Gl. (2) hinaus, geht eine Umsetzung vor sich nach Gl. (3):

$$Al(OH)_3 + MeX_2 = Al(OH)_2X + Me(OH)X, \qquad (3)$$

welche formal einen Ionenaustausch darstellt, analytisch eine „äquivalente Adsorption" ist. Wenn sich so an der Oberfläche zwei neue Verbindungen bilden, werden diese entsprechend der zwar kleinen, aber doch nicht unerheblichen Löslichkeit von $Al(OH)_3$ und der Reaktionsprodukte nicht auf bestimmte Zentren der Oberfläche lokalisiert, jedoch weitgehend von diesen bestimmt sein. Eine absolut strenge Lokalisierung des Austausches jeweils nur einer Ionenart findet nur bei vollkommen unlöslichen Substanzen statt, welche ein hochmolekulares Gitter (Kationen- oder Anionengitter) bilden und die Gegenionen austauschen können. Beispiele für einen solchen idealen *strukturkonstanten Austausch* sind die Austauschharze und die Zeolithe. Beim Al_2O_3 ist hingegen der Fällungsvorgang die wesentliche Reaktion, sie stellt einen nur formalen, *strukturvarianten Austausch* dar. Eine andere strukturvariante Austauschreaktion wäre die Oberflächenreaktion oder völlige Umwandlung von Silberchlorid, in Kaliumbromidlösung suspendiert, zu Silberbromid.

I. 7. Die in äquivalenten Beträgen an der Al_2O_3-Säule adsorbierten Salze lassen sich als solche eluieren, es handelt sich daher um molekulare oder ionische Adsorption[1].

Gegenargument:

Wenn eine Fixierung an der Säule nach Gl. (3) stattgefunden hat und dann mit Wasser nachgewaschen wird, ändert sich der pH-Wert der das Adsorbat umgebenden Lösung, und $Me(OH)X$ ist unter diesen Umständen nicht mehr stabil, sondern erleidet eine Hydrolyse, z. B. nach

$$3\,Me(OH)X = Me_2(OH)_3X + MeX_2 \text{ oder} \qquad (4\,a)$$

$$2\,Me(OH)X = Me(OH)_2 + MeX_2 \qquad (4\,b)$$

(Die Bezeichnung „Hydrolyse" für solche Reaktionen erscheint durchaus sinnvoll, obwohl Wasser in der Reaktionsgleichung nicht in Erscheinung tritt, da eine Spaltung in eine mehr sauer reagierende Lösung und einen der Zusammensetzung nach alkalischeren Bodenkörper eintritt. Die Bezeichnung Hydrolyse ist daher der manchmal in solchen Fällen gebrauchten „Disproportionierung" vorzuziehen.)

MeX_2 wird ausgewaschen, $Al(OH)_2X$ reagiert mit $Me(OH)_2$, wahrscheinlich über hydrolytisch gebildetes HX, nach

$$Al(OH)_2X + Me(OH)_2 = Al(OH)_3 + Me(OH)X, \qquad (5)$$

welches wieder nach Gl. (4) sich weiter umsetzt, so daß in weiterer Folge alles Me^{2+}-Ion als MeX_2 eluiert werden kann, wenn auch, wie das Experiment zeigt, erst durch längeres Auswaschen. Eine unter gewissen Umständen auftretende Löslichkeit Basischer Salze, wie des $Al(OH)_2Cl$, kompliziert die Vorgänge und macht sie weniger übersichtlich. Äquivalente Adsorption ist aber jedenfalls nicht unbedingt gleichbedeutend mit physikalischer (ionischer oder molekularer) Adsorption.

II. Experimentelle Ergebnisse aus der Literatur

welche bisher nicht oder nur unvollständig im Sinne von Fällungsreaktionen gedeutet werden.

II. 1. Verwendung von Sulfat als Anion verkürzt die Zonen gegenüber den aus Nitraten oder Chloriden erhaltenen[2].

Mögliche Erklärung:

Sulfate bilden im allgemeinen gegen Hydrolyse stabilere und oft auch weniger stark basische Salze als Nitrate und Chloride[10]. Infolgedessen genügt eine geringere Menge von OH^--Ion, also abgespalten von einer schmäleren Al_2O_3-Zone, zur Fixierung der gleichen Menge Kation. Im gleichen Sinne ist die Feststellung von *Schwab*[4] zu deuten, daß die Kationenadsorption um so dichter ist, je adsorbierbarer das mitadsorbierte Anion ist. Nach *Umland*[11] wird Cu^{2+}, aus einer Sulfatlösung adsorbiert, langsamer eluiert als das aus einer Chloridlösung adsorbierte.

II. 2. Zusatz von Alkalisalzen verursacht allgemein Verkürzung der Zonen der Schwermetallsalze auf Al_2O_3.

Mögliche Erklärung:

a) Aus der Reaktion $Al(OH)_3 + KCl = Al(OH)_2Cl + KOH$ wird Hydroxylion gebildet, welches zusätzlich fällend wirkt[12].
b) Außerdem kann eine Beeinflussung der Löslichkeit eines gebildeten Basischen Salzes durch Vergrößerung der Anionenkonzentration entsprechend dem Löslichkeitsprodukt eine Rolle spielen.

II. 3. Ag^+ und Tl^+ werden durch Zusätze löslicher Alkalisalze im Gegensatz zu den mehrwertigen Schwermetallsalzen nicht in der Zonenlänge beeinflußt.

---

[10] *E. Hayek*, Mh. Chem. **77**, 58 (1948).
[11] *F. Umland*, Z. Elektrochem. **60**, 689 (1956).
[12] *W. Noddack* und *E. Bankmann*, Z. Elektrochem. **58**, 725 (1954).

Erklärung:

Die einwertigen Schwermetalle bilden keine Basischen Salze[10], daher kann eine Beeinflussung nach II. 2. b. nicht erfolgen.

II. 4. Temperatursteigerung erhöht die pro Volumeinheit am Al_2O_3 fixierte Schwermetallmenge[13, 14] (Versuchsteil III).

Erklärung:

Die Tatsache spricht gegen jede Adsorption auf Grund elektrostatischer Kräfte, welche mit steigender Temperatur abnehmen müßte, ist aber mit Zunahme der Hydrolyse und dadurch verursachter Fällung vereinbar.

II. 5. Eine Verdrängung bereits an Al_2O_3 fixierter Kationen ist auch durch solche Ionen, die bei gleichzeitiger Aufgabe auf die Säule ober diesen festgehalten werden, nicht oder nur unvollkommen möglich, sie wird nur durch relativ stark saure Lösungen bewirkt.

Erklärung:

Die Verdrängung durch Metallsalze findet nur entsprechend der hydrolytisch gebildeten H^+-Ionenkonzentration statt, und zwar durch einen Lösungsvorgang, welcher jedoch im allgemeinen nicht die nötige Geschwindigkeit erreicht, um während des chromatographischen Durchflusses völlige Verdrängung zu bewirken; nur stark saure Lösungen (stark hydrolysierte Metallsalze oder Säuren) können dies.

II. 6. Die gleiche Reihung der Kationen wird erhalten an Na-hältigem sowie reinem Al_2O_3[1], ebenso an MgO[14, 15], Glaspulver, La_2O_3 und am Na-Salz eines Carbonsäureaustauschers (s. Versuchsteil III) und an einem stark basischen Anionaustauscher oder einer anderen „Festbase"[15].

Erklärung:

Das Gemeinsame aller dieser Adsorbentien ist nur die Fähigkeit, die H^+-Ionenkonzentration der aufgegebenen Lösung herabzusetzen und dadurch die Hydrolyse der Metallsalzlösungen zu begünstigen sowie pH-bedingte Fällungen[6] zu verursachen.

III. Experimenteller Teil

Zu **I. 2.** Beeinflussung der Kationen-Reihung durch Anionen

Wie erwähnt, beeinflussen solche Anionen, die in bezug auf die Schwerlöslichkeit der entstehenden Verbindungen mit dem OH^--Ion konkurrieren

[13] *L. Sacconi*, Discuss. Faraday Soc. **7**, 173 (1949).
[14] *G. Heinrich*, Naturwiss. **39**, 257 (1952).
[15] *H. Schäfer* und *W. Neugebauer*, Z. Anorg. Allgem. Chem. **274**, 114 (1953).

können, die Kationenreihung. So werden auf reinem ZnS Sulfide gefällt. Sobald ZnS aber an Luft erhitzt wurde und dadurch einen gewissen ZnO-Gehalt aufweist, ändert sich die Reihung: Am reinen Sulfid steht schwarzes CuS oben, während Fe^{3+} nur schlecht darunter festgehalten wird, zum größeren Teil aber abfließt. An oxydiertem ZnS steht die braune $Fe(OH)_3$-Zone ober der schwarzen CuS-Zone.

In ähnlicher Weise ist die Reihung Cu-Fe auf einer Zinkkaliumferrocyanid-Säule[6] abhängig von dem bei der Herstellung herrschenden pH-Wert. Ein bei pH 5,1 hergestelltes Präparat zeigt Cu als braune Zone ober der blauen Eisenzone, das bei pH 8,1 hergestellte Adsorbens zeigt, auch wenn es sehr gut ausgewaschen ist, eine braune Eisenzone ober der des Kupferferrocyanides.

Die Stellung des Silbers an Al_2O_3 oder Glaspulver wird durch Phosphat-Ion und verschiedene pH-Werte so beeinflußt, daß verschieden breite Zonen von gelbem Silberphosphat und grauem Silberoxyd entstehen, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Cu^{2+} durch dessen blaue Zone getrennt werden.

Zu I. 3. und I. 6. Vergleich der pH-Werte in Suspensions- und Säulenversuch

Nach *Hesse*[16] wurden durch Schütteln steigender Mengen verschiedener Aluminiumoxydpräparate in gleicher Menge Wasser die pH-Endwerte solcher Suspensionen ermittelt:

	g Al_2O_3/100 ml Wasser				
	1	2	3	5	10
Al_2O_3 Merck, nach *Brockmann*	7,2	7,9	8,0	8,1	8,1
Al_2O_3 basisch, Woelm	7,4	8,2	8,4	8,5	8,5
Al_2O_3 sauer, Woelm	5,8	5,5	5,3	4,9	4,8

Andererseits wurde jeweils 1 g der gleichen Adsorbentien in Chromatographieröhrchen von 5 mm l. W. eingefüllt und der pH-Wert des aufgegebenen Wassers nach dem Durchfluß je 2 ml-weise bestimmt:

	2	4	6	10	20	30	40	60	80 ml
Al_2O_3 Merck	8,7	8,4	8,1	7,2	6,8	6,6	—	—	—
Al_2O_3 bas. Woelm	8,7	8,7	8,7	8,7	8,7	8,1	8,1	8,1	7,2
Al_2O_3 sauer Woelm	4,0	4,6	4,8	5,2	5,8	5,8	5,8	6,0	6,0

Es zeigt sich, daß die beiden ersten Milliliter des Präparates Merck um 0,6 pH-Einheiten basischer erscheinen, als sich aus dem Suspensionsversuch ergibt, beim Woelmschen Präparat ist der Unterschied nur 0,2 Einheiten, erstreckt sich aber über 20 ml. Das sauer formierte Adsorbens zeigt einen um 0,8 pH-Stufen niedereren Wert als in Suspension, deren Wert wird auch erst nach 20 ml erreicht. Die pH-Verhältnisse im Säulenversuch sind also deutlich extremer als im statischen System.

Zu II. 4. und II. 6. Kationenchromatographie an Glas und Temperaturabhängigkeit der Belegungsdichte

Wie bereits kurz berichtet[6], eignet sich auch Glaspulver zur chromatographischen Fixierung von Kationen. Verwendet wurde weißes Flaschenglas in der Korngröße von etwa 0,06 mm.

---

[16] *G. Hesse* und *O. Sauter*, Angew. Chem. **61**, 24 (1949).

Im Suspensionsversuch nach *Hesse* zeigt dieses Glaspulver hohe pH-Werte, welche durch Waschen mit Salzsäure herabgedrückt werden können.

	g/100 ml Wasser					
	1	2	3	5	7	10
Ungewaschenes Glaspulver	9,2	9,6	9,9	10,1	10,2	10,4
mit 2n HCl gewaschen	6,3	8,3	8,9	9,1	9,2	9,3

Gute Zonenbildung wurde nur bei sehr langsamer Durchlaufgeschwindigkeit erzielt oder bei Präparaten besonders ausgewählter Korngröße und mittlerer Alkalität. Die Zonen erwiesen sich kurz nach der Bildung als eluierbar mit Wasser, nach längerem Stehen wird dies jedoch unmöglich. Steigende Temperatur begünstigt die einheitliche Zonenbildung und ihre Stabilität wesentlich. Die mitgebundene Anionmenge (Chlorid) ist von der Alkalität des Säulenmaterials und der Temperatur abhängig, nämlich mit ihr abnehmend. Dies deutet wiederum auf hydrolytische Fällungsvorgänge hin. Die Reihung stimmt mit der an Al_2O_3 bekannten überein, nur verteilen sich Silber und Blei mehr über die ganze Säule als am Aluminiumoxyd.

Zu II. 6. Kationenchromatographie an La_2O_3

Das Adsorbens wurde hergestellt durch Fällung von $LaCl_3$-Lösung mit NaOH, Waschen bis zur Cl^--Freiheit, Trocknen und Glühen bei 600°. Durch Sieben wurde eine Korngröße von 0,1—0,06 mm abgetrennt und nach mehrmaligem Waschen bei 100° getrocknet. Die chromatographischen Versuche wurden in Celluloseröhrchen von 3 mm l. W. durchgeführt mit je 0.5 ml 0,05 m Salzlösungen, Nachwaschen mit 1 ml Wasser und Anfärben mit den üblichen Reagentien.

Die Ionen Cr^{3+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, UO_2^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+, Ni^{2+} wurden paarweise auf die Säule gebracht und trennten sich im allgemeinen gut in der angegebenen Reihung, welche der bekannten Anordnung am Al_2O_3 völlig gleicht.

Zu II. 6. Kationenchromatographie an Carbonsäure- und Sulfonsäure-Austauscherharz

Es wurde Amberlite IRC 50 verwendet, die Umwandlung in die Na-Form erfolgte in verschiedener Weise durch Behandeln mit NaOH, NaCl oder Na_2HPO_4.

Die Umwandlung geht mit NaOH am raschesten vor sich, ist jedoch verbunden mit starker Quellung. Durch Auswaschen kann das NaOH nicht ganz entfernt werden. Aufgegebenes Schwermetallsalz gibt wegen zu hoher Alkalität vielfach schlechte Zonentrennungen, da die OH^--Ionen zu rasch und in zu großer Menge zur Verfügung stehen. Immerhin ergibt sich wieder die vom Al_2O_3 bekannte Reihung, nur scheint Cr^{3+} tiefer zu stehen und Hg^{2+} mit Fe^{3+} Platz zu tauschen.

Die Herstellung der Na-Form mit NaCl wurde durch mehrfach wiederholtes Suspendieren in 10-proz. NaCl-Lösung bis zur Einstellung eines konstanten pH-Wertes über dem Harz durchgeführt. Die pH-Charakteristik dieses Präparates im Suspensionsversuch ergibt, unabhängig vom Mengenverhältnis, den pH-Wert 6,6, im Säulenversuch zeigten hingegen die ersten 2 ml Wasser pH = 5,4, die nächsten 6,4 und dann erst stellte sich 6,6 konstant ein. Die niederen Anfangswerte könnten durch geringe Mengen Säure, die durch die Trocknung bei 100° in Freiheit gesetzt wurden, entstanden sein. Die Zonentrennung war scharf, doch die Belegungsdichte wesentlich geringer

als bei dem mit NaOH behandelten Präparat. Die Reihung war mit Ausnahme des Tausches Fe^{3+}-Hg^{2+} dieselbe wie an Al_2O_3.

Die besten Ergebnisse wurden an dem mit Na_2HPO_4 hergestellten Na-Salz des Carbonsäureaustauschers erhalten, aus welchen das PO_4^{3-}-Ion durch Waschen mit Wasser völlig entfernt war. Es verband hohe Belegungsdichte ohne wesentliche Quellung mit scharfer Zonentrennung bei gleicher Reihung wie das NaCl-Präparat.

Zum Vergleich wurde auch die Reihung an einem Sulfonsäureharzaustauscher, Dowex 50 W — X, überprüft. Sie ergab sich erwartungsgemäß in der H- und Na-Form gleich, aber mehrfach verschieden vom Carbonsäureaustauscher:

Sulfonsäureharz: Fe^{3+}, Pb^{2+}, Cr^{3+}, Hg^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Ag^{+}, UO_2^{2+}
Carbonsäureharz: Hg^{2+}, Fe^{3+}, UO_2^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Ag^{+}, Ni^{2+}

Offensichtlich verursacht der verschiedene Mechanismus, Austausch bzw. Fällung, die verschiedene Reihung.

Auch beim Sulfonsäureharz ergeben sich wesentliche Unterschiede zwischen der pH-Charakteristik in Suspension und an der Säule:

pH-Wert im Suspensionsversuch:

	H-Form	Na-Form
1 g/100 ml Wasser	5,8	6,0
2 g	5,8	6,1
3 g	5,6	6,1
5 g	5,5	6,2
10 g	5,4	6,3

pH-Wert im Säulenversuch:

1 ml Wasser ablaufend	4,4	6,3
3	5,0	6,2
5	5,4	6,2
7	5,6	6,1
11	5,9	6,0
15	5,9	6,0

Über die Methylierung des Cytisins in der jungen Goldregenpflanze*

Von

M. Pöhm

Aus dem Pharmakognostischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 29. Dezember 1958)

Die Methylierung des Cytisins, die während der Entwicklung der jungen Goldregenpflanze in den oberirdischen Organen stattfindet, wird als „Entgiftung" gedeutet.

In unseren früheren Arbeiten über die Alkaloide im Goldregen (Cytisus laburnum, Laburnum anagyroides) konnten wir zeigen, daß die Methylierung des Cytisins mit meristematischen Vorgängen parallel verläuft[1,2]. Nunmehr versuchten wir festzustellen, in welchen Teilen eines Keimpflänzchens die Methylierung stattfindet und was diese für die Pflanze bedeutet. Voraussetzung für diese Untersuchungen war die Ausarbeitung einer expeditiven Methode zur möglichst genauen Bestimmung geringer Mengen Cytisin und N-Methylcytisin (s. exper. Teil).

Wir hofften der Lösung unserer Probleme näherzukommen, indem wir das Schicksal des Cytisins in Keimlingen verfolgten, die ohne Cotyledonen aus ruhenden Samen herausoperiert worden waren. Zunächst stellten wir fest, daß sich diese ihrer natürlichen Nährquelle und des Hauptvorrates an Cytisin beraubten Keimlinge in einer geeigneten Nährlösung ebenso rasch entwickelten wie vollständige Pflänzchen aus normal gekeimten Samen. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen sind in der Tabelle zusammengestellt.

* Herrn Prof. Dr. *Leopold Fuchs* zum 60. Geburtstag gewidmet.

[1] *M. Pöhm*, Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, Kl. f. Chem., Geol. u. Botan. **1956**, Nr. 7, S. 88.

[2] *M. Pöhm*, Mh. Chem. **88**, 597 (1957).

Untersuchtes Material	1 Stück enthält	
	γ Cytisin	γ N-Methyl-cytisin
Same	312	9
Keimling ohne Cotyledonen	38	0,5
Keimpflänzchen aus Keimling ohne Cotyledonen, 2 Tage alt	24	7
Keimpflänzchen (w. o.), 5 Tage		
a) Hypocotyl	15	10
b) Wurzel	3	1
Keimpflänzchen (w. o.), 7 Tage		
a) Hypocotyl	12	10,5
b) Wurzel	4	1,5
Keimpflänzchen (w. o.), 10 Tage		
a) Hypocotyl	5,5	13
b) Wurzel	6	3
Keimpflänzchen (w. o.), 14 Tage		
a) Hypocotyl	3,5	14
b) Wurzel	5	2,5
Keimpflänzchen (w. o.), 19 Tage		
a) Sproß (Hypo- und Epicotyl)	2,5	15
b) Wurzel	4	2
Keimpflänzchen (w. o.), 4 Wochen		
a) Epicotyl mit Blättchen	0,05	4
b) Hypocotyl	2,2	11
c) Wurzel	3	2
Keimpflänzchen (w. o.), 3 Wochen 0,2% N-Methylcytisin in der Nährlösung		
a) Sproß	15	91
b) Wurzel	18	73
Keimpflänzchen (w. o.), 4 Wochen 0,1% Cytisin ab 8. Tag in der Nährlösung		
a) Epicotyl	0,5	4
b) Hypocotyl	47	20
c) Wurzel	51	4
Keimpflänzchen aus Same, 4 Wochen		
a) Epicotyl mit Blättchen	0,2	6,1
b) Hypocotyl	7	18
c) Cotyledonen (beide zusammen)	48	154
d) Wurzel	16	7

Man sieht, daß die Methylierung des Cytisins vor allem im Sproßteil, bei vollständigen Pflänzchen in den Cotyledonen vor sich geht. Eine Neubildung von Cytisin in der Wurzel scheint in den ersten Wochen nicht stattzufinden, denn die Summe der beiden Alkaloide in einem Pflänzchen

nimmt allmählich ab. Auch konnten wir in den Wurzelspitzen, sowohl der Haupt- wie der Nebenwurzeln, bestehend aus Wurzelhaube, Meristem und anschließendem Gewebe (bis zum Beginn des diarchen Gefäßbündels). keine Alkaloide nachweisen.

Der Nährlösung, mit der wir unsere „Keimlinge ohne Cotyledonen" aufzogen, setzten wir in einigen Versuchsreihen auch Cytisin und N-Methylcytisin in Konzentrationen von 0,01 bis 1% zu. In den Cytisin-Lösungen konnten sich die Keimlinge nicht entwickeln; nur wenn die Keimpflänzchen erst später in Cytisinlösung „umgepflanzt" wurden, konnten sie gedeihen, und zwar 4 Tage alte Pflänzchen in Cytisin-Konzentrationen bis 0,02%, 8 Tage alte bis 0,2%. Zunächst entwickelten sich diese Pflänzchen normal, nach einigen Wochen zeigte sich aber eine merkbare Hemmung des Wachstums des Epicotyls mit den Blättchen; diese Hemmung konnte noch deutlicher durch Betupfen mit einer 0,1-proz. Lösung von Cytisin in Wasser erzielt werden. Das Epicotyl beginnt sich erst dann rasch zu entwickeln, wenn im Sproß das Cytisin zum größten Teil methyliert ist (bei vollständigen Pflänzchen auch in den Cotyledonen); das Epicotyl enthält dann fast nur mehr N-Methylcytisin (ebenso wie die Spitzen der Wurzelschößlinge im April). Die Leistungsfähigkeit des Sprosses hinsichtlich der Methylierung des Cytisins scheint aber begrenzt zu sein; ein Zusatz von Methionin zur Nährlösung erwies sich als bedeutungslos.

Die Beigabe von N-Methylcytisin zur Nährlösung hatte auf die Entwicklung der Keimlinge keinen deutlichen Einfluß, obwohl das reichlich aufgenommene Alkaloid die Methylierung des vorhandenen Cytisins hintanzuhalten, vielleicht sogar überflüssig zu machen scheint. N-Methylcytisin zeigte bei lokaler Anwendung keine Wirkung auf die Entwicklung des Epicotyls.

Unsere Untersuchungen führten zu dem Schluß, daß Cytisin gewisse, die Entwicklung der jungen Goldregenpflanze hemmende Eigenschaften aufweist, das N-Methylcytisin dagegen nicht; die Methylierung bedeutet in vorliegendem Fall also eine Art von Entgiftung. Ob dem N-Methylcytisin auch eine aktive Rolle bei den Wachstumsvorgängen, vielleicht als Antagonist des Cytisins, zukommt, oder ob es nur physiologisch neutral ist, kann noch nicht entschieden werden.

Experimenteller Teil

a) Nährlösung: 1 Teil *Knop*sche Lösung + 4 Teile H_2O. In 100 ml dieser Flüssigkeit wurden 1 g Glucose und 0,5 g Glycin aufgelöst.

b) Extraktion der Alkaloide: Je 20 entsprechende Teile gleichaltriger Pflänzchen wurden mit einem Plätzchen NaOH und etwas Sand zerrieben. Die Extraktion dieses Pulvers erfolgte in einem Mikroextraktor mit Chloroform. Der Extrakt wurde im Vak. eingedampft und getrocknet.

c) Quantitative Bestimmung der Alkaloide: Obiger Trockenextrakt wird in einer genau gemessenen Menge Chloroform gelöst. Ein aliquoter Teil dieser Lösung (10 –80%) wird am Startpunkt eines Papierchromatogramms aufgetragen. Die Chromatographie erfolgt wie früher beschrieben[3] mit dem System Methyl-isobutylketon : Pyridin : Wasser (2:1:2); das lufttrockene Chromatogramm wird über P_2O_5 vollständig getrocknet und von Spuren von Pyridin befreit. Durch Entwickeln eines Kontrollstreifens mittels äther. Eisenchloridlösung[3] wird die Lage der Alkaloide am Papier ermittelt. Die entsprechenden Zonen des Chromatogramms werden 30 Minuten in eine 2-proz. Lösung von Eisen(III)-chlorid in Äther getaucht, wobei sich am Papier die Eisenkomplexe der Alkaloide bilden; das überschüssige Eisenchlorid wird nun mit Äther vollständig extrahiert, ohne daß die Papierstückchen mit Luft in Berührung kommen. Die Eisenkomplexe werden mit 2-proz. Salzsäure zerstört und das Eisen als Berlinerblau (Zeiss-Pulfrich-Photometer, Filter S 75) bestimmt. Blind- und Testwerte müssen bei jeder Bestimmung neu ermittelt werden. Diese Arbeitsweise ermöglicht die Bestimmung von 10 γ Cytisin oder N-Methylcytisin mit einer Genauigkeit von ± 5%.

[3] *M. Pöhm* und *F. Galinovsky*, Mh. Chem. **84**, 1197 (1953).

Dien-Synthesen mit Chinolacetaten. II. Mitt.[1]:

Zur Synthese höher substituierter Phthalsäuren

Von

F. Wessely und H. Budzikiewicz

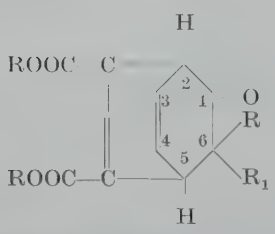
Aus dem II. Chemischen Universitäts-Institut, Wien

(Eingegangen am 1. Dezember 1958)

Die Addition von Acetylendicarbonsäureester an o-Chinolacetate ergibt eine Möglichkeit zu deren Konstitutionsbestimmung und zur Synthese substituierter Phthalsäuren. Auf die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode wird näher eingegangen.

In der ersten Mitteilung[1] über diesen Gegenstand wurde berichtet, daß o-Chinolacetate mit Maleinsäureanhydrid als Diene reagieren und sich auch typischen Dienen, wie Butadien und Cyclopentadien, gegenüber nicht als Dienophile verhalten.

Im Zusammenhang mit der Notwendigkeit, für o-Chinolacetate aus in 2- und 6-Stellung verschieden substituierten Phenolen (I) eine einfache und sichere Methode zur Konstitutionsbestimmung in die Hand zu be-



A: R und R_1 sind Alkyl- oder Arylreste
B: R = Alkyl oder Aryl
$R_1 = CH_3COO$

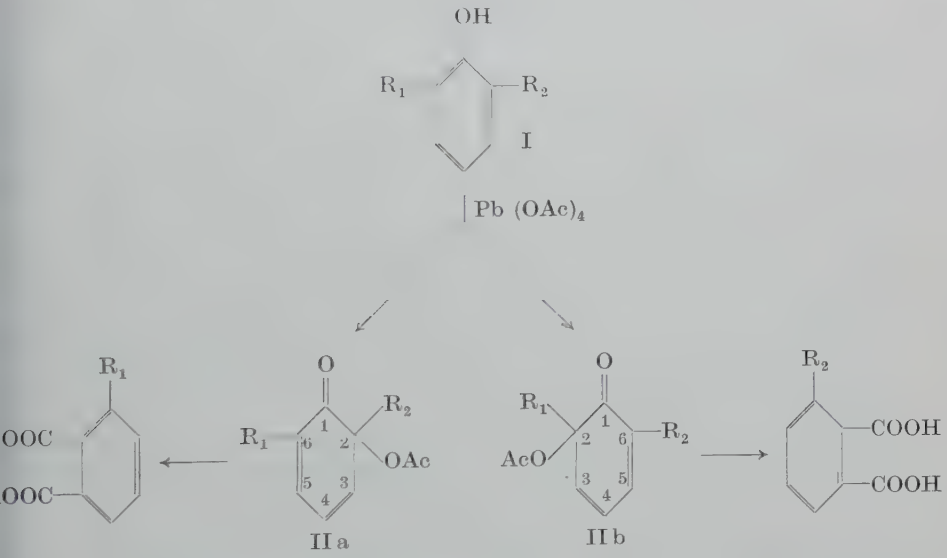
kommen, haben wir die Addition von Acetylendicarbonsäureester an o-Chinolacetate untersucht. *Alder* hatte nämlich gefunden[2], daß Acetylen-

[1] I. Mitt.: *W. Metlesics, F. Wessely* und *H. Budzikiewicz*, Mh. Chem. **89**, 102 (1958).

[2] *K. Alder, F. H. Flock* und *H. Lessenich*, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).

dicarbonsäureester sich an 6,6-disubstituierte Cyclohexadienone-(2,4) anlagert und Verbindungen vom Typus A liefert. Bei der alkalischen Verseifung tritt Spaltung des Adduktes zwischen den C-Atomen 1 und 2 bzw. 5 und 6 ein und es entsteht unter Retrodienzerfall ein Keten und Phthalsäure.

In gleicher Weise müßte sich eine Diensynthese mit o-Chinolacetaten und Acetylendicarbonsäureester durchführen lassen und Verbindungen des Typus B ergeben, in welchen auch noch rein formal die C-Atome 2, 3, 4, und 5 substituiert sein könnten. Bei der alkalischen Spaltung des Adduktes B sollten dann ebenfalls o-Phthalsäuren entstehen. Deren Konstitution müßte eine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln II a und II b für das Produkt der Bleitetraacetat-Oxydation des Phenols I erlauben, da bei dieser Reaktion die C-Atome 1 und 2 der o-Chinolacetate verlorengehen.

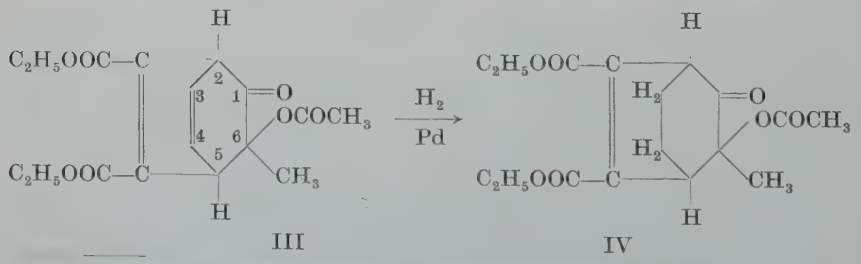


Versuche ergaben nun, daß Acetylendicarbonsäurediäthylester in der angegebenen Weise reagiert und prinzipiell eine Unterscheidung zwischen isomeren Chinolacetaten möglich ist. Allerdings kann die angegebene Reaktionsfolge unter Umständen bei den angewandten Versuchsbedingungen aus sterischen oder möglicherweise elektronischen Gründen nicht eintreten. Aus dem 2-Methyl-6-tert. butyl-o-chinolacetat z. B. konnten wir kein kristallisiertes Endprodukt erhalten. Wieweit also verschiedene Substituenten an den C-Atomen 3, 4, 5 und 6 den Ausfall der Reaktion beeinflussen, können wir noch nicht mit Sicherheit sagen, so daß über die Brauchbarkeit zur Synthese höher substituierter Phthalsäuren und

zur Konstitutionsermittlung von Chinolacetaten kein abschließendes Urteil möglich ist.

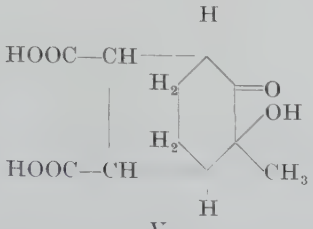
Wir wollen noch erwähnen, daß gleich substituierte Phthalsäuren aus verschiedenen o-Chinolacetaten gewonnen werden können, wie aus untenstehender Tabelle für die Verbindung VII und VIII sowie IX und X hervorgeht. Wegen der Symmetrie der Phthalsäure sind nämlich in ihr die C-Atome 4 und 5 sowie 3 und 6 einander gleichwertig. Das bedeutet eine Einschränkung dieser Methode zur Konstitutionsbestimmung isomerer Chinolacetate. Umgekehrt können sich aber die Ausgangsprodukte nur in der angegebenen Weise unterscheiden, wenn die gleiche Phthalsäure erhalten wird, und so konnte die Konstitution des 2,5-Dimethyl-o-chinolacetates (X, s. Tabelle), das bei Umsetzungen verschiedentlich unerwartete Reaktionsprodukte ergeben hatte, sichergestellt werden, da sein 4-Isomeres (IX, s. Tabelle) bereits bekannt war.

Näher untersucht haben wir das ölige Additionsprodukt von Acetylendicarbonsäurediäthylester an 2-Methyl-o-chinolacetat (III), das bei der Alkalibehandlung o-Phthalsäure liefert. Aus der Analyse ließ sich die Formel $C_{17}H_{20}O_7$ berechnen. Aus den gemessenen Werten für Dichte und Brechungsindex folgt für die Molrefraktion der Wert 81,7, während sich nach den Tabellen von *Eisenlohr*[3] ein Wert von 80,34 ergibt. Wir versuchten auch, durch Hydrierung zu der Verbindung V zu gelangen, die wir seinerzeit[1] aus dem Addukt von 2-Methyl-o-chinolacetat mit Maleinsäureanhydrid durch Hydrierung erhalten hatten, doch nahm III nur 1 Mol Wasserstoff auf. Aus der Analyse des so erhaltenen Öls ließ sich die Formel $C_{17}H_{22}O_7$ errechnen. Dieses Ergebnis stimmt mit den Befunden von *L. Horner*[4] und *O. Diels*[4], daß sich in ähnlichen Addukten (z. B. von Cyclopentadien an substituierte o-Chinone bzw. Acetylendicarbonsäureester an Cyclohexadien) persubstituierte Doppelbindungen nicht hydrieren lassen, überein. Demzufolge ist nur die Doppelbindung zwischen den C-Atomen 3 und 4 aushydriert worden und dem Hydrierungsprodukt von III kommt somit die Struktur IV zu.



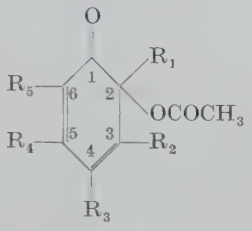
[3] *W. A. Roth, F. Eisenlohr* und *F. Löwe*, Refraktometr. Hilfsbuch. 2. Aufl., Berlin 1952.

[4] *L. Horner* und *W. Spietschka*, Ann. Chem. **579**, 159 (1953); *O. Diels* und *K. Alder*, Ann. Chem. **490**, 236 (1931).



V

In der folgenden Tabelle sind die aus bestimmten o-Chinolacetaten dargestellten Phthalsäuren zusammengestellt.



Chinolacetat	Substituenten an den C-Atomen 2—6					erhaltene Phthalsäure
	R_1 2	R_2 3	R_3 4	R_4 5	R_5 6	
VI[5]	CH_3	H	H	H	H	Phthalsäure
VII[6]	CH_3	CH_3	H	H	H	3-Methyl-phthalsäure
VIII[7]	CH_3	H	H	H	CH_3	3-Methyl-phthalsäure
IX[8]	CH_3	H	CH_3	H	H	4-Methyl-phthalsäure
X[5]	CH_3	H	H	CH_3	H	4-Methyl-phthalsäure
XI[8]	CH_3	H	CH_3	H	CH_3	3,5-Dimethyl-phthalsäure
XII[9]	CH_3	H	CH_3	CH_3	CH_3	3,4,5-Trimethyl-phthalsäure
XIII[10]	C_2H_5	H	H	H	C_2H_5	3-Äthylphthalsäure

Experimenteller Teil

a) Allgemeines

1. Ausgangsmaterialien: Die Chinolacetate wurden, wie bei den einzelnen Literaturstellen angegeben, mit Ausnahme von XII, durch Oxydation der entsprechenden Phenole mit Bleitetraacetat dargestellt.

---

[5] *W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

[6] *F. Wessely, J. Kotlan* und *W. Metlesics*, Mh. Chem. **85**, 69 (1954).

[7] *G. K. W. Cavill, E. R. Cole, P. T. Gilham* und *D. J. McHugh*, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 2785.

[8] *F. Wessely* und *F. Sinwel*, Mh. Chem. **81**, 1055 (1950).

[9] *F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller* und *P. Klezl*, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

[10] Über die Darstellung dieser Verbindung werden wir an anderer Stelle berichten.

2. Addition von Acetylendicarbonsäurediäthylester[11] *an o-Chinolacetate*: 0,5 g des Chinolacetates wurden mit 1 ml Acetylendicarbonsäureester und 2 ml Xylol 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, hierauf wurde im Wasserstrahlvakuum das Lösungsmittel und der überschüssige Ester entfernt und der Rückstand bei 0,1 Torr im Kugelrohr destilliert.

3. Alkalibehandlung des Adduktes: Das durch Destillation gereinigte ölige Additionsprodukt wurde mit einem Gemisch von 10-proz. NaOH und Methanol versetzt, wobei Erwärmung und Rotfärbung eintrat, und unter Durchleiten von Stickstoff 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die erkaltete Lösung wurde zur Entfernung von Verunreinigungen mit Äther ausgeschüttelt, mit konz. Salzsäure angesäuert und hierauf im Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert und die Phthalsäure nach Abdestillieren des Äthers sublimiert. Das so erhaltene Phthalsäureanhydrid wurde, wenn nötig, noch aus Äther umkristallisiert und nochmals sublimiert.

b) Spezielles

1. 2-Methyl-o-chinolacetat (VI): Bei der Addition von Acetylendicarbonsäureester erhielten wir ein gelbliches Öl (III), das einen Brechungsindex $n_D^{22} = 1{,}495$ und eine Dichte $d_{22}^{22} = 1{,}200$ zeigte. Die daraus bestimmte Molrefraktion ergab sich zu 81,7 (ber. 80,34).

$C_{17}H_{20}O_7$. Ber. C 60,7, H 6,0. Gef. C 61,0, H 5,6.

Bei der Hydrierung in Eisessig unter Verwendung von Palladiumkohle (10%) nahm die Verbindung 1 Mol H_2 auf. Das Hydrierungsprodukt konnte bei 0,01 Torr/160° im Kugelrohr destilliert werden.

$C_{17}H_{22}O_7$. Ber. C 60,3, H 6,6. Gef. C 60,1, H 6,6.

Beim Verseifen von III erhielten wir Phthalsäure vom Schmp. 191°. Schmp. und Mischschmp. des Anhydrides 131°.

2. 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat VII: Das durch Addition erhaltene Öl ergab beim Verseifen 3-Methyl-phthalsäure, deren Anhydrid nach dem Umlösen bei 115—117° schmolz (Lit. 117°[12]).

3. 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat *(VIII)*: Das Anhydrid der erhaltenen Phthalsäure schmolz bei 118—119° und erwies sich mit dem aus VII erhaltenen 3-Methylphthalsäureanhydrid als identisch.

4. 2,4-Dimethyl-o-chinolacetat (IX): Das durch Umkrist. und Sublimation erhaltene 4-Methylphthalsäureanhydrid schmolz bei 93—94° (Lit. 93°[13]).

$C_9H_6O_3$. Ber. C 66,7, H 3,7. Gef. C 67,6, H 3,9.

5. 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat (X): Durch Umkrist. und Sublimation erhielten wir das nach Schmp. und Mischschmp. mit dem obigen Anhydrid identische 4-Methylphthalsäureanhydrid.

6. Mesityl-o-chinolacetat (XI): Das durch Umkrist. und Sublimation ge-

[11] Org. Syntheses, Coll. Vol. II, S. 10.
[12] *F. Mayer* und *O. Stark*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2003 (1931).
[13] *G. T. Morgan* und *E. A. Coulson*, J. Chem. Soc. [London] **1929**, 2557.

reinigte 3,5-Dimethylphthalsäureanhydrid zeigte einen Schmp. von 116–118° (Lit. 116°[14]).

$C_{10}H_8O_3$. Ber. C 68,3, H 4,6. Gef. C 67,8, H 4,8.

7. 2,4,5,6-Tetramethyl-o-chinolacetat (XII): Nach der angegebenen Reinigung erhielten wir das 3,4,5-Trimethylphthalsäureanhydrid vom Schmp. 181—182° (Lit. 184°[15]).

8. 2,6-Diäthyl-o-chinolacetat (XIII)[16]: Das erhaltene 2-Äthylphthalsäureanhydrid schmolz bei 100—101° (Lit. 98°[17]).

$C_{10}H_8O_3$. Ber. C 68,3, H 4,6. Gef. C 68,3, H 4,6.

Die Analysen wurden von Herrn Doz. Dr. *G. Kainz* im Mikrolabor des II. Chemischen Universitäts-Institutes durchgeführt.

Für die Überlassung von Chemikalien danken wir den Chemischen Werken Hüls und den Bayerwerken Leverkusen.

[14] *L. Ruzicka*, Helv. Chim. Acta **19**, 419 (1936).
[15] *E. D. Parker* und *L. A. Goldblatt*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 2157 (1950).
[16] Die Diensynthese und der Abbau wurde von Herrn cand. chem. *G. Schmidt* durchgeführt.
[17] *K. Alder* und *W. Vogt*, Ann. Chem. **571**, 150 (1951).

Synthesen von Heterocyclen. 19. Mitt.

Reaktionen mit o-Hydroxy-acetophenonen

Von

E. Ziegler* und **H. Junek**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 8. Januar 1959)

Bei der Kondensation von o-Hydroxy-acetophenonen (I—VI) mit Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester VII entstehen über Derivate des 4-Hydroxy-6-phenyl-2-pyrons (z. B. IX) solche des 5,8-Dioxo-2,3-benzo-1,4,7-dipyranopyrans (XI—XVII). Mit unsubstituiertem Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester XXI reagieren diese (I, V und VI) vermutlich zu Estern der Cumarin-3-carbonsäuren XXII—XXIV.

Aus o-Hydroxy-propiophenonen und dem Ester XXI bilden sich dagegen Verbindungen von Typ des Pyrono-pyrons (XXV und XXVI).

Beim Verschmelzen des Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlor-phenol)-esters mit Ketonen vom Typ des Acetophenons entstehen nach Untersuchungen von *E. Ziegler* und *H. Junek*[1] Derivate des 3-Benzyl-4-hydroxy-6-phenyl-2-pyrons. Die Voraussetzung für das Eintreten dieser Reaktion liegt in der Enolisierbarkeit der Ketogruppe, wie auch am Beispiel des Cyclohexanons und seiner Homologen[2] zu beobachten ist.

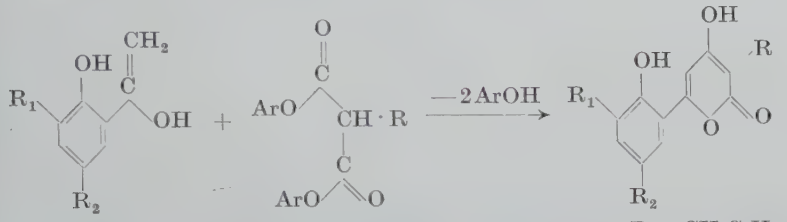
Komplizierter verlaufen solche Kondensationsversuche mit o-Hydroxy-acetophenonen. Als bestuntersuchtes Beispiel soll vorerst das 2-Hydroxy-5-chlor-acetophenon I besprochen werden. Dieses Produkt reagiert, wie durch das Experiment festgelegt ist, primär mit dem Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester VII zum 3-Benzyl-4-hydroxy-6-(2′-hydroxy-5′-chlor-phenyl)-2-pyron IX. Das Vorhandensein zweier Hydroxyle ist

* Herrn Prof. Dr. *M. Rebek* in Freundschaft und Verehrung zum 70. Geburtstag gewidmet.

[1] Mh. Chem. **89**, 323 (1958).

[2] *E. Ziegler, H. Junek* und *E. Nölken*, Mh. Chem. **89**, 678 (1958).

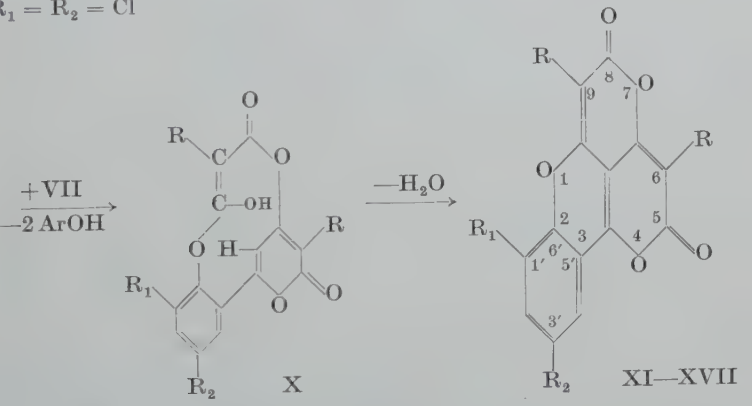
durch die Darstellung eines Diacetates sichergestellt. Durch die Einwirkung eines weiteren Moleküles des Esters VII kommt es zum Brückenschlag unter vermutlicher Ausbildung eines 10-Ringsystemes X, das sich über sein Esterenol unter Verlust von H_2O zum 5,8-Dioxo-6,9-dibenzyl-2,3-(3′-chlor-5′,6′-benzo)-1,4,7-dipyranopyran XI stabilisiert. Diese gelbgefärbte Verbindung fällt in relativ schlechter Ausbeute (13% d. Th.) an, was auf Grund des komplizierten Reaktionsgeschehens weiter nicht verwunderlich ist. Für den Grundkörper dieser kondensierten Verbindung wird die Bezeichnung „1,4,7-Peridipyranopyran" XVIII[3] (analog dem Perinaphthinden) vorgeschlagen.



I: $R_1 = H$, $R_2 = Cl$
II: $R_1 = R_2 = H$
III: $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$
IV: $R_1 = Cl$, $R_2 = CH_3$
V: $R_1 = CH_3$, $R_2 = Cl$
VI: $R_1 = R_2 = Cl$

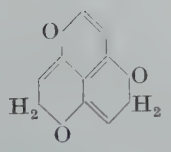
VII: $Ar = C_6H_3Cl_2$, $R = CH_2C_6H_5$
VIII: $Ar = C_6H_3Cl_2$, $R = CH_3$

IX: $R = CH_2C_6H_5$, $R_1 = H$, $R_2 = Cl$



X XI—XVII

XI: $R = CH_2C_6H_5$, $R_1 = H$, $R_2 = Cl$
XII: $R = CH_2C_6H_5$, $R_1 = R_2 = H$
XIII: $R = CH_2C_6H_5$, $R_1 = H$, $R_2 = CH_3$
XIV: $R = CH_2C_6H_5$, $R_1 = Cl$, $R_2 = CH_3$
XV: $R = CH_2C_6H_5$, $R_1 = CH_3$, $R_2 = Cl$
XVI: $R = CH_2C_6H_5$, $R_1 = R_2 = Cl$
XVII: $R = CH_3$, $R_1 = CH_3$, $R_2 = Cl$



XVIII

[3] Herrn Dr. *R. Ostertag*, Beilstein-Institut, Höchst, sind wir für seine Bemühungen um die Nomenklaturfragen zu großem Dank verpflichtet.

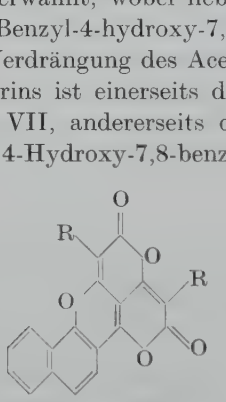
Beim Behandeln von XI mit siedender methylalkohol. KOH zerbricht dieses Gerüst unter Bildung von 2-Hydroxy-5-chlor-benzoesäure.

Die Lösungen dieses Stoffes XI in Aromaten bzw. Benzin fluoreszieren im Tageslicht intensiv gelbgrün, eine Eigenschaft, die auch die noch zu besprechenden Derivate[4] zeigen.

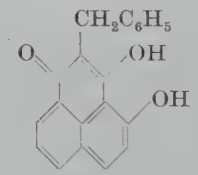
Weitere Versuche mit Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester VII brachten z. T. bessere Ergebnisse. So entsteht aus 2-Hydroxy-acetophenon II die Verbindung XII (20% d. Th.), aus 2-Hydroxy-5-methyl-acetophenon III die Verbindung XIII (40% d. Th.). Auch 2-Hydroxy-3-chlor-5-methyl-IV und das isomere 2-Hydroxy-3-methyl-5-chlor-acetophenon V sind dieser Reaktion unter Bildung der Dioxo-benzo-dipyranopyrane XIV und XV (29% bzw. 43% d. Th.) zugänglich. Weiters reagiert in diesem Sinne 2-Hydroxy-3,5-dichlor-acetophenon VI zu XVI (32% d. Th.).

Daß für diese Reaktion auch ein anderer Ester, wie z. B. der Methylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester VIII geeignet ist, zeigt der Versuch mit dem 2-Hydroxy-3-methyl-5-chlor-acetophenon V. In diesem Falle entsteht das entsprechende Dimethylderivat XVII (18% d. Th.).

Als Variante sei noch die Reaktion des 2-Aceto-1-naphthols mit dem Ester VII erwähnt, wobei neben dem kondensierten System XIX vorwiegend 3-Benzyl-4-hydroxy-7,8-benzocumarin gebildet wird. Hier muß z. T. eine Verdrängung des Acetylrestes erfolgt sein. Die Struktur dieses Benzocumarins ist einerseits durch seine Synthese aus α-Naphthol und dem Ester VII, andererseits durch seine Entbenzylierung zum bereits bekannten 4-Hydroxy-7,8-benzocumarin[5] gesichert.



XIX $R = CH_2C_6H_5$



XX

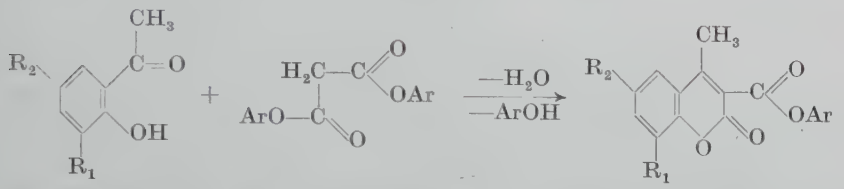
Aus der Reihe fällt auch das isomere 1-Aceto-2-naphthol, das bei der Umsetzung mit VII unter Verlust des Acetyls zum Hydroxy-perinaphthindandion XX reagiert. Die Verbindung XX kann auch aus β-Naphthol und VII in geringer Menge erhalten werden, als Hauptprodukt ent-

[4] Sie sind peroxydfest und lassen sich in Kunststoffe (z. B. Polystyrol) gut einbauen. Ihre Lichtempfindlichkeit ist aber, wie in der coloristischen Abteilung der *I. R. Geigy* (Basel) festgestellt worden ist, so groß, daß an ihre technische Verwendung nicht gedacht werden kann.

[5] *E. Ziegler* und *H. Junek*, Mh. Chem. **86**, 29 (1955).

steht jedoch 3-Benzyl-4-hydroxy-5,6-benzocumarin, das zum bekannten 4-Hydroxy-5,6-benzocumarin[5] entbenzylierbar ist.

Ein anderes Ergebnis brachten Umsetzungen zwischen o-Hydroxyacetophenonen (I, V und VI) und dem Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester XXI. Die Endprodukte sind chlorhältig und müssen auf Grund der Ergebnisse der Elementaranalysen als Ester der Cumarin-3-carbonsäure (XXII—XXIV) angesehen werden.



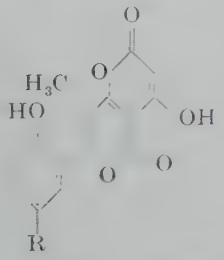
I: $R_1 = H$, $R_2 = Cl$
V: $R_1 = CH_3$, $R_2 = Cl$
VI: $R_1 = R_2 = Cl$

XXI
$Ar = C_6H_3Cl_2$

XXII: $R_1 = H$, $R_2 = Cl$
XXIII: $R_1 = CH_3$, $R_2 = Cl$
XXIV: $R_1 = R_2 = Cl$

Es sei hier erwähnt, daß die Ausbeuten an diesen Produkten sehr gering (zwischen 12% und 18% d. Th.) und daß die Synthesen nicht immer reproduzierbar[6] sind.

Schließlich wären noch Versuche mit 2-Hydroxy-5-methyl- und 2-Hydroxy-5-chlor-propiophenon zu erwähnen. Die Bildung von Produkten des Typs XI—XVII ist hier aus konstitutionellen Gründen nicht möglich und ihre Umsetzung mit dem Ester VII liefert keine definierten Derivate. Dagegen entstehen aus den genannten Propiophenonen mit dem Ester XXI die Pyronopyrone XXV und XXVI (15 und 25% d. Th.). Es hat demnach in diesem Falle eine zweimalige Aufpfropfung des Restes der Malonsäure auf die Ausgangssysteme stattgefunden.



XXV: $R = CH_3$
XXVI: $R = Cl$

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der *I. R. Geigy AG* (Basel) durchgeführt, für die wir Dank sagen.

Experimenteller Teil

1. *3-Benzyl-4-hydroxy-6-(2'-hydroxy-5'-chlor)-phenyl-2-pyron IX:* 1,7 g 2-Hydroxy-5-chlor-acetophenon I werden mit 4,8 g Benzyl-malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester VII 1 Stde. auf 275° erhitzt. Man versetzt dann die zähe Schmelze mit Benzol und läßt 30 Min. stehen, wobei der Großteil

[6] Interessanterweise verläuft die Umsetzung nur dann positiv, wenn der zur Verwendung kommende Ester XXI nicht vollkommen rein ist.

in Lösung geht. Der Rückstand wird aus Nitrobenzol kristallisiert. Farblose Spieße vom Schmp. 246—247°. Ausbeute 0,1 g.

$C_{18}H_{13}O_4Cl$. Ber. C 65,76, H 3,98, Cl 10,78.
Gef. C 65,41, H 3,87, Cl 10,68.

Durch Kochen mit Acetanhydrid entsteht das *Diacetat* vom Schmp. 151—152°. Nadeln aus Benzol-Cyclohexan oder Amylacetat.

$C_{22}H_{17}ClO_6$. Ber. C 64,00, H 4,15, Cl 8,59.
Gef. C 64,20, H 4,10, Cl 8,63.

2. *5,8-Dioxo-6,9-dibenzyl-2,3-(3'-chlor-5',6'-benzo)-1,4,7-dipyrano-pyran XI:*

a) Das nach Versuch 1 erhaltene benzolische Filtrat wird mit viel Alkohol versetzt und stehen gelassen. Der hierbei anfallende Niederschlag wird mit heißem Alkohol behandelt und dann aus Amylacetat oder Eisessig kristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 251°. Ausbeute 0,6 g = 13% d. Th.

b) Äquimolare Mengen von 3-Benzyl-6-(2'-hydroxy-5'-chlor-phenyl)-2-pyron IX und Benzylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester VII erhitzt man 30 Min. auf 275°. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man Nadeln vom Schmp. 251°.

$C_{28}H_{17}O_5Cl$. Ber. C 71,70, H 3,66, Cl 7,43.
Gef. C 71,88, H 3,74, Cl 7,65.

Beim Erhitzen von 0,8 g XI in 5 ml H_2O mit 2 g KOH und 10 ml Methylalkohol (1 Stde.) geht der Ausgangsstoff in Lösung. Nach der Neutralisation mit HCl fällt ein Produkt an, das aus H_2O-Alkohol in Nadeln kristallisiert. Schmp. 172°, identisch mit 3-Chlor-6-hydroxy-benzoesäure.

3. *5,8-Dioxo-6,9-dibenzyl-(2,3:5',6')-benzo-1,4,7-dipyrano-pyran XII:* 1,36 g o-Hydroxy-acetophenon II werden mit 4,8 g des Esters VII 2 Stdn. auf 270° erhitzt. Die nach dem Erkalten in Benzol aufgenommene Schmelze versetzt man mit Alkohol und läßt einige Zeit stehen. Der in Alkohol sehr schwer lösliche Niederschlag wird aus Amylacetat bzw. Eisessig gereinigt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 226—227°. Ausb. 0,4 g = 19% d. Th.

$C_{28}H_{18}O_5$. Ber. C 77,40, H 4,18. Gef. C 77,13, H 4,08.

4. *5,8-Dioxo-6,9-dibenzyl-2,3-(3'-methyl-5',6'-benzo)-1,4,7-dipyranopyran XIII:* 1,5 g 2-Hydroxy-5-methyl-acetophenon III werden mit 9,6 g des Esters VII 1 Stde. auf 270° erhitzt und, wie üblich, aufgearbeitet. Ausbeute 1,8 g = 40% d. Th. Aus Chlorbenzol oder Tetralin gelbe Spieße vom Schmp. 273°.

$C_{29}H_{20}O_5$. Ber. C 77,66, H 4,49. Gef. C 77,40, H 4,46.

5. *5,8-Dioxo-6,9-dibenzyl-2,3-(1'-chlor-3'-methyl-5',6'-benzo)-1,4,7-dipyrano-pyran XIV:* Die aus 1,8 g 2-Hydroxy-3-chlor-5-methyl-acetophenon IV und 4,8 g des Esters VII entstehende Schmelze (75 Min. auf 270°) wird mit Benzol-Alkohol (50:50) angerieben, das Rohprodukt abgesaugt und nochmals mit Benzol behandelt. Ausb. 0,7 g = 29% d. Th. Aus Toluol oder Dioxan gelbe Nadeln vom Schmp. 258—259°.

$C_{29}H_{19}O_5Cl$. Ber. C 72,10, H 3,97, Cl 7,35.
Gef. C 71,76, H 4,01, Cl 7,33.

6. *5,8-Dioxo-6,9-dibenzyl-2,3-(1'-methyl-3'-chlor-5',6'-benzo)-1,4,7-dipyrano-pyran XV:* Ein Gemisch aus 0,9 g 2-Hydroxy-3-methyl-5-chlor-acetophenon

V und 4,8 g des Esters VII wird für 1 Stde. auf 270° erhitzt und dann analog behandelt. Ausb. 1 g = 43% d. Th. Aus Chlorbenzol, Dioxan oder Toluol gelbe Nadeln vom Schmp. 278—279°.

$C_{29}H_{19}O_5Cl$. Ber. C 72,10, H 3,97, Cl 7,35.
Gef. C 72,30, H 3,94, Cl 7,26.

7. *5,8-Dioxo-6,9-dibenzyl-2,3-(1',3'-dichlor-5',6'-benzo)-1,4,7-dipyranopyran XVI:* Aus 1 g 2-Hydroxy-3,5-dichlor-acetophenon VI und 4,8 g des Esters VII entstehen nach 90 Min. bei 285° 0,8 g XVI. Gelbe Balken aus Eisessig, Dioxan oder Amylacetat vom Schmp. 242°.

$C_{28}H_{16}O_5Cl_2$. Ber. C 66,81, H 3,20, Cl 14,09.
Gef. C 66,88, H 3,38, Cl 14,17.

8. *Methylmalonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester VIII:* Ein Gemisch von 29,2 g 2,4-Dichlorphenol, 11,8 g Methylmalonsäure und 20,4 g $POCl_3$ wird 30 Min. lang auf 120° erhitzt, das Reaktionsprodukt dann mit viel H_2O und etwas Lauge geschüttelt und ausgeäthert. Die bei 180—185°/13 mm übergehende Flüssigkeit kann gleich eingesetzt werden.

9. *5,8-Dioxo-6,9-dimethyl-2,3-(1'-methyl-3'-chlor-5',6-benzo)-1,4,7-dipyranopyran XVII:* 0,9 g 2-Hydroxy-3-methyl-5-chlor-acetophenon V werden mit 4 g des Esters VIII vorerst 1 Stde. auf 270° und dann noch 30 Min. auf 295° erhitzt. Nach dem Anreiben der Schmelze mit Benzol und Alkohol verbleiben 0,3 g XVII (= 18% d. Th.). Aus Amylacetat oder Eisessig gelbe Balken vom Schmp. 262°.

Während die vorher besprochenen Derivate XI—XVI in benzolischer Lösung intensiv gelbgrün fluoreszieren, fluoresziert XVII relativ schwach grün.

$C_{17}H_{11}O_5Cl$. Ber. C 61,74, H 3,35, Cl 10,72.
Gef. C 61,97, H 3,34, Cl 10,63.

10. *3-Benzyl-4-hydroxy-7,8-benzocumarin:*

a) 0,9 g 2-Aceto-1-naphthol und 4,8 g des Esters VII werden 1 Stde. auf 275° erhitzt. Nach Anreiben der kristallin erstarrenden Masse mit Benzol verbleibt ein Rückstand (0,95 g = 63% d. Th.), der aus Dioxan, Chlorbenzol oder Nitrobenzol gereinigt werden kann. Farblose Kristalle (Balken bis Nadeln) vom Schmp. 251—252°.

b) Durch Erhitzen von 0,7 g α-Naphthol mit 2,4 g des Esters VII (30 Min. auf 250°) kann das gleiche Produkt in 80-proz. Ausbeute erhalten werden.

$C_{20}H_{14}O_3$. Ber. C 79,45, H 4,66. Gef. C 79,48, H 4,62.

11. *4-Hydroxy-7,8-benzocumarin*[5]*:* In eine Schmelze von 2 g $AlCl_3$ und 1 g NaCl werden bei 160° 0,75 g 3-Benzyl-4-hydroxy-7,8-benzocumarin eingetragen. Nach etwa 5 Min. ist die Reaktion beendet und man zersetzt die Schmelze mit Säure. Aus Dioxan-H_2O oder Amylacetat Nadeln von Schmp. 276°. Ausb. 0,2 g = 40% d. Th.

12. *5,8-Dioxo-6,9-dibenzyl-2,3:1',2'-naphtho-1,4,7-dipyranopyran XIX:* Das bei Versuch 10 a) anfallende benzol. Filtrat wird mit Alkohol versetzt und der dabei sich bildende Niederschlag abgetrennt; Ausb. 0,2 g. Aus Dioxan oder Nitrobenzol gelbe Lanzetten vom Schmp. 301°.

$C_{32}H_{20}O_5$. Ber. C 79,33, H 4,16. Gef. C 79,14, H 4,18.

13. *Hydroxy-perinaphthindandion XX:* 0,9 g 1-Aceto-2-naphthol und 4,8 g des Esters VII geben bei 270° nach 2½ Stdn. ein Rohprodukt, das durch Anreiben mit Benzol weitgehend gereinigt werden kann; Ausb. 0,9 g = 52% d. Th. Aus Chlorbenzol oder Eisessig goldgelb glänzende Platten vom Schmp. 201—202°, die in Lauge leicht löslich sind.

$C_{20}H_{14}O_3$. Ber. C 79,45, H 4,66. Gef. C 79,41, H 4,61.

Die so erhaltene Verbindung XX kann nochmals unter Verlust einer Benzylgruppe mit dem Ester VII (1 Stde. bei 270°) umgesetzt werden. Das in seiner Konstitution nicht erkannte Reaktionsprodukt kristallisiert aus Nitrobenzol in Balken vom Schmp. 260°.

$C_{23}H_{14}O_5$. Ber. C 74,59, H 3,81. Gef. C 74,37, H 4,01.

14. *3-Benzyl-4-hydroxy-5,6-benzocumarin:* 0,7 g β-Naphthol werden mit 2,4 g des Esters VII 30 Min. auf 250° erhitzt. Das vorerst mit Benzol angeriebene Rohprodukt kristallisiert man aus viel Chlorbenzol und kühlt die Lösung auf etwa 40°. Dabei fallen 1,2 g = 50% d. Th. an 3-Benzyl-4-hydroxy-5,6-benzocumarin an. Aus Nitrobenzol bzw. Amylacetat Nadeln vom Schmp. 226—228°.

$C_{20}H_{14}O_3$. Ber. C 79,45, H 4,66. Gef. C 79,26, H 4,40.

Nach Zugabe von Petroläther zum Chlorbenzolfiltrat fallen in geringer Menge goldgelbe Platten vom Schmp. 201° an, die mit dem *Hydroxy-perinaphthindandion XX* identisch sind.

15. *4-Hydroxy-5,6-benzocumarin*[5]*:* 0,75 g 3-Benzyl-4-hydroxy-5,6-benzocumarin vermengt man mit 2 g $AlCl_3$, erhitzt 10 Min. auf 150° und zersetzt die Schmelze mit Säure. Aus Dioxan-H_2O oder Nitrobenzol Spieße vom Schmp. 281°; Ausb. 0,2 g = 40% d. Th.

16. *4-Methyl-6-chlor-cumarin-carbonsäure-(2,4-dichlorphenol)-ester-(3) XXII:* 2,5 g 2-Hydroxy-5-chlor-acetophenon I und 3,9 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester XXI werden 30 Min. auf 250° erhitzt. Nach Zusatz von Benzol fallen nach längerem Stehen 0,7 g = 18% d. Th. an XXII an. Aus Amylacetat bzw. Eisessig Nadeln bis Platten vom Schmp. 195—196°.

$C_{17}H_9O_4Cl_3$. Ber. C 53,22, H 2,56, Cl 27,73.
Gef. C 53,21, H 2,41, Cl 27,56.

17. *4,8-Dimethyl-6-chlor-cumarin-carbonsäure-(2,4-dichlorphenol)-ester-(3) XXIII:* Ein Gemisch von 2,7 g 2-Hydroxy-3-methyl-5-chlor-acetophenon V und 3,9 g des Esters XXI wird 45 Min. lang auf 240° erhitzt. Nach Zugabe von 10 ccm Benzol und einem Überschuß an Alkohol kristallisieren 0,7 g = 17% d. Th. an XXIII aus. Aus Amylacetat oder Eisessig Spieße vom Schmp. 201—202°.

$C_{18}H_{11}O_4Cl_3$. Ber. C 54,37, H 2,78, Cl 26,75.
Gef. C 54,49, H 2,78, Cl 26,57.

18. *4-Methyl-6,8-dichlor-cumarin-carbonsäure-(2,4-dichlorphenol)-ester-(3) XXIV:* Das beim Erhitzen (45 Min. auf 250°) von 3 g 2-Hydroxy-3,5-dichlor-acetophenon VI mit 3,9 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester XXI entstehende Rohprodukt wird mit Eisessig-Tierkohle aufgekocht und filtriert.

Dann fallen 0,5 g = 12% d. Th. an XXIV an. Aus Amylacetat oder Eisessig Plättchen vom Schmp. 206—207°.

$C_{17}H_8O_4Cl_4$. Ber. C 48,84, H 1,92, Cl 33,92.
Gef. C 48,80, H 1,87, Cl 33,93.

19. *4'-Hydroxy-5-methyl-6-(2-hydroxy-5-methyl-phenyl)-(1,2-pyrono-[5',6':3,4]-pyron-[2]) XXV:* 1,65 g 2-Hydroxy-5-methyl-propiophenon und 3 g Malonsäure-bis-(2,4-dichlorphenol)-ester XXI werden 30 Min. auf 260° erhitzt. Nach der Behandlung der Schmelze mit Benzol verbleiben 0,15 g = 15% d. Th. an XXV. Aus Eisessig bzw. Amylacetat Spieße vom Schmp. 256—257°. Braunrote $FeCl_3$-Reaktion.

$C_{16}H_{12}O_6$. Ber. C 64,00, H 4,02. Gef. C 63,86, H 4,11.

20. *4'-Hydroxy-5-methyl-6-(2-hydroxy-5-chlorphenyl)-(1,2-pyrono-[5',6':3,4]-pyron-[2]) XXVI:* Unter analogen Reaktionsbedingungen entstehen aus 1,85 g 2-Hydroxy-5-chlor-propiophenon und 3 g Ester XXI 0,3 g = 25% d. Th. an XXVI. Aus Nitrobenzol Platten vom Schmp. 283 bis 285° u. Zers.

$C_{15}H_9O_6Cl$. Ber. C 56,18, H 2,82, Cl 11,06.
Gef. C 56,14, H 2,92, Cl 11,05.

Die spektralanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Wolframiten

Von

K. Rossmanith und **Z. G. Hanna**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 3. Dezember 1958)

Es wird ein spektralanalytisches Verfahren zur Bestimmung von Spuren von Co, Ni, Cu, V, Sn, Cr, Pb und Mo in Wolframiten angegeben, welches gestattet, diese Elemente in Mengen bis herab zu etwa 0,001% mit einem mittleren Fehler von 4—10% zu bestimmen. Chrom- und Molybdännachweis ist nicht so empfindlich, Arsen ließ sich schlecht und Phosphor gar nicht bestimmen. Zwei nicht verzeichnete Koinzidenzen konnten aufgefunden werden.

Die in der Natur vorkommenden Wolframitmineralien besitzen im allgemeinen eine sehr komplizierte Zusammensetzung; neben den Hauptbestandteilen Eisen und Wolfram sind Molybdän, Zinn, Arsen, Phosphor, Blei, Kobalt und Nickel in kleineren Mengen vorhanden. Die naßanalytische Trennung eines solchen Gemisches, besonders der Spuren, bereitet große Schwierigkeiten und ist zudem wenig zuverlässig, da unter anderem mit dem Auftreten von Heteropolysäuren zu rechnen ist. Trotzdem wäre gerade die genauere Ermittlung der Nebenbestandteile wegen der Verwendung der Wolframite zur Herstellung von Vorlegierungen sehr erwünscht. Im Hinblick auf die große Schwierigkeit und den hohen Zeitbedarf der naßanalytischen Verfahren lag es daher nahe, für diese Aufgabe spektralanalytische Methoden heranzuziehen.

Das größte Hindernis ist hier wohl der große Linienreichtum der beiden Hauptbestandteile, welcher das Spektrum sehr kompliziert werden läßt und zu häufigen, sehr störenden Koinzidenzen Anlaß gibt. Dies dürfte auch der Grund sein, daß wir in der Literatur keinen Hinweis auf ein

derartiges Verfahren finden konnten. Neben diesem Umstand, der die Verwendung einer hohen Dispersion nötig macht, zeigte sich im Verlauf der Arbeit noch eine weitere Schwierigkeit: im Gleichstromdauerbogen, der wegen seiner besseren Empfindlichkeit hier in erster Linie in Frage kommt, zeigt Wolfram, besonders in Gegenwart von Eisen, Kobalt, Nickel und ähnlichen Elementen, große Tendenz zur Karbidbildung; besondere Maßnahmen waren erforderlich, um diese Erscheinung zu unterdrücken.

Apparatur und allgemeine Durchführung

Als Spektrograph stand das Modell Hilger Littrow glass and quartz E 478 zur Verfügung, als Stromquelle für den Gleichstromdauerbogen ein aus dem Netz gespeister Transformator und Gleichrichter, während wir für die Schwärzungsmessungen das Mikrophotometer Hilger H 451 verwendeten in Verbindung mit dem Galvanometer FR 300, dem Photomultiplier H 827 und der Verstärkungseinrichtung FA 7. Ein Zeitschaltgerät der Firma Fuess ermöglichte, die Belichtungszeit zu regulieren.

Als Anregung diente der Gleichstromdauerbogen mit einer Spannung von 220 V unter Vorschaltung eines Widerstandes. Die Probe befand sich in einer Bohrung der als Anode dienenden Kohle; wir verwendeten Ringsdorff RW III-Kohleelektroden vom Durchmesser 5 mm.

Wir arbeiteten mit einem Elektrodenabstand von 4 mm, Zwischenabbildung auf einer verstellbaren Blende und Abbildung auf dem Kollimator. Von den beiden Prismen des Apparats stand das Quarzprisma in Verwendung, wobei die Einstellung einen Wellenlängenbereich von 3500 bis 2400 Å umfaßte; die Spaltbreite betrug stets 0,01 mm.

Zu den Aufnahmen verwendeten wir durchweg Perutz-Gelbplatten 9 × 24 cm, die sich durch großen Kontrast, geringen Untergrund und gute Schärfe auszeichnen und dadurch für diese Arbeit besonders geeignet waren.

Die Entwicklung erfolgte thermostatisch bei 20 ± 0,2° C mit 150 ml eines alkalischen Metol-Hydrochinon-Entwicklers 5 Min. lang unter regelmäßiger Bewegung von Hand; die Fixierdauer betrug 10 Min. Mit Hilfe eines Siebenstufenfilters stellten wir die Platteneichkurve in der schon früher beschriebenen Weise[1] her. Sämtlichen Aufnahmen war ein Zweistufenfilter vorgeschaltet. Die nach der Platteneichkurve ermittelten relativen Intensitäten wurden in üblicher Weise auf Untergrund korrigiert (nur bei den im geschwächten Teil gemessenen Linien konnte dies vernachlässigt werden).

Die Gradation der verwendeten Platten unter den beschriebenen Entwicklungsbedingungen wurde in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt; es ergab sich, daß der Gammawert von kürzeren nach längeren Wellen zu nur von 1,77 bis 2,15 anstieg und über einen großen Bereich in der Mitte des Spektrums ziemlich gleich blieb. Wir wählten daher die in der Mitte des Bereichs gelegene Eisenlinie 3196,94 als Eichlinie für alle Linien und bestimmten deren Intensitäten nach der für die genannte Eisenlinie gezeichneten Platteneichkurve. Gelegentliche Nachprüfung auf verschiedenen Platten ergab stets genau den gleichen Anstieg. Eine Anwendung der *Seidel*-Funktion verbesserte die Eichkurve nicht; ebensowenig konnte durch Verwendung

[1] *A. Brukl* und *K. Rossmanith*, Mh. Chem. **88**, 569 (1957).

der verschiedentlich empfohlenen Bürstenentwicklung ein Vorteil erzielt werden.

Zur Linienauswahl bedienten wir uns des Tabellenwerkes von *G. Harrison*[2]; besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß die gewählten Linien möglichst stark waren und frei von Koinzidenzen anderer Elemente, insbesondere der Hauptbestandteile. Mit Ausnahme der Chromnachweislinie waren sämtliche verwendete Linien Bogenlinien. Sie sind im folgenden aufgeführt, um Wiederholungen zu vermeiden (bezüglich der Molybdänlinie und des Phosphors vgl. S. 82).

Co 3453,50 I,	Ni 3414,76 I,	Cu 3273,96 I,	V 3185,39 I,
Sn 3175,01 I,	Cr 2849,83 II,	Mo 3170,34 I,	Pb 2614,17 I,
	As 2860,45 I,	P 2553,28 I.	

Vorversuche

Bei der Prüfung verschiedener Elektrodenformen zeigte sich eine Bohrung von 2,5 mm Durchmesser und 2 mm Tiefe am besten geeignet; in diese wurde die Probe unter vorsichtigem Druck bis knapp unter den Rand eingefüllt. Die zur vollständigen Verdampfung einer so gefüllten Elektrode nötige Zeit betrug je nach Bedingungen 120 oder 180 sec (vgl. S. 81).

Sodann veränderten wir durch Variation des vorgeschalteten Widerstandes die Stromstärke; die folgende Tabelle zeigt die Auswirkung auf die Intensitäten dreier Elemente, bezogen auf benachbarte Eisenlinien, sowie auf den prozentischen mittleren Fehler S dieses Intensitätsquotienten Q, berechnet aus je 10 Spektren nach der bekannten Formel (die verwendeten Linien sind oben angeführt).

	Nickel		Zinn		Blei	
	Q	S	Q	S	Q	S
25 Ohm, 8 A	0,39	6,7	0,9	8,5	1,01	6,9
35 Ohm, 6 A	0,47	7,0	1,43	7,5	1,24	5,7

Daraus ergibt sich, daß 35 Ohm wegen der größeren Empfindlichkeit bei etwa gleicher Reproduzierbarkeit vorzuziehen ist.

Herstellung der Eichmischungen

Reines $FeWO_4$ als Basis wurde durch Vermischung stöchiometrischer Mengen von Eisen(II)-sulfat- und Natriumwolframatlösung gefällt, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und zur Entfernung der letzten Wasserspuren (wichtig!) 10 Stdn. bei 500° C getrocknet. Die verwendeten Ausgangsmaterialien waren „pro analysi", spektrographisch ließen sich darin nur geringe Spuren von Kupfer, Nickel und Kobalt nachweisen.

Als Zusatzelemente mischten wir Kobalt(II/III)-oxyd, Nickel(II)-oxyd, Chrom(III)-oxyd, Kupfer(II)-oxyd, Ammonmetavanadat, Zinn(IV)-oxyd, Molybdän(VI)-oxyd, Blei(IV)-oxyd, Arsen(III)-oxyd und Magnesiumpyrophosphat bei, u. zw. als reinste Chemikalien.

Durch Einwaage der Oxyde (von Verbindungen entsprechend mehr) und sorgfältiges Verreiben in einer Achatreibschale stellten wir zunächst eine

[2] *G. R. Harrison*, Wavelength Tables, New York 1939.

Mischung her, die je 1% der betreffenden Oxyde enthielt, sodann daraus durch Verdünnung mit reiner Basis und Verreiben Mischungen mit folgenden Gehalten an zugemischtem Oxyd: 0,3, 0,1, 0,03, 0,01, 0,003 und 0,001 Prozent. Zur Vermischung erwies sich je nach Menge eine Zeit von 15—30 Min. als ausreichend.

Versuche zeigten, daß es sehr vorteilhaft ist, die zur Aufnahme gelangenden Proben vorher eine bestimmte Zeit zu glühen; hierbei tritt kein Verlust an leicht flüchtigen Oxyden auf, wie man vielleicht annehmen könnte. Die Ergebnisse der Erhitzungsversuche zeigt die nachfolgende Tabelle, welche die Intensitäten und deren Reproduzierbarkeiten von 5 ausgewählten Elementen enthält; hier, wie bei allen folgenden Versuchen, insbesondere bei den Eichkurven, sind alle Werte von Intensitäten bzw. deren Quotienten Mittelwerte aus 3 Spektren.

Temp. °C	Zeit Stdn.	Cu		As		Cr		Pb		P	
		I	*S*	*I*	*S*	*I*	*S*	*I*	*S*	*I*	*S*
—	—	48,5	31	1,4	19	3,2	26	4,4	19,5	2,3	31
500	6	58,0	7	1,7	10,5	3,8	0	5,6	2,5	2,7	11,5
800	3	73,0	11,5	1,7	11,5	4,3	4,6	6,1	2,8	3,2	7
800	6	66,0	4,3	1,6	23	3,7	18	5,8	5,2	3,0	20

Daraus geht hervor, daß eine Erhitzung von 3 Stdn. auf 800° C sowohl die Empfindlichkeit als auch die Reproduzierbarkeit bedeutend verbessert; daher wurden sämtliche Proben vor der Aufnahme in gleicher Weise vorbehandelt. Hierdurch wird außerdem der Einfluß einer eventuellen vorherigen Erhitzung auf die Analysenproben ausgeschaltet.

Wir versuchten auch, die aufzunehmenden Proben mit Kohlepulver in verschiedenem Verhältnis zu vermengen; es zeigte sich aber, daß durch diese Maßnahme die Intensitäten der einzelnen Elemente und besonders des Wolframs stark abnehmen, indem sich stabile Carbide bilden, die an der Oberfläche der Elektrode haften und nur sehr schwer verdampfen. Diese Schwierigkeit trat aber auch ohne Kohlezusatz dann auf, als wir an Stelle der für die Vorversuche verwendeten 5 Elemente alle 10 Oxyde bzw. Verbindungen der Basis zumischten. Bei Anwesenheit aller Elemente gestaltete sich der Abbrand sehr unregelmäßig infolge der Bildung von hartnäckig haftenden Carbidkrusten. Nach verschiedenen Versuchen, wobei auch die Zumischung von Natriumchlorid und Borax versucht wurde, gelang es, durch Verdünnen der Probe mit Ammonchlorid einen gleichmäßigen Abbrand zu erzielen, der innerhalb von 120 sec vollständig war. Am besten fanden wir eine Vermischung der Probe mit Ammoniumchlorid im Gewichtsverhältnis 3:1.

Es ist anzunehmen, daß die günstige Wirkung des Ammonchloridzusatzes auf der Verflüchtigung der Hauptbestandteile als Oxychloride oder Chloride beruht, noch ehe die Carbidbildung eingesetzt hat.

Auswahl des inneren Standards

Zunächst versuchten wir, die Intensitäten der Zusatzelemente auf geeignete Wolframlinien zu beziehen, da der Wolframgehalt dieser Minerale praktisch konstant ist. Die nachfolgende Tabelle enthält den mittleren Fehler der absoluten Intensitäten für 8 Elemente im Vergleich zu dem Fehler der auf Wolframlinien bezogenen, berechnet aus 21 Proben verschiedenen Gehaltes nach der von *H. Kaiser* und *H. Specker*[3] angegebenen Formel:

$$S = \sqrt{\frac{\Sigma s^2}{N - g}}$$

wobei s die Abweichungen der Dreifachbestimmungen vom Mittel N die Zahl der Messungen und g die Zahl der Gruppen bedeutet,

	Co	Ni	Cu	V	Sn	As	Cr	Pb
W-Linie	3416,62		3270,26	3176,59		2861,44	2847,35	2613,07
S absol.	15	15,4	11,5	14	6,9	20	10,5	15,5
S relat.	29,4	33	24	22	16	25	15,8	20

Daraus kann entnommen werden, daß Wolfram als Bezugselement nicht verwendbar ist. Auch Eisen, welches als zweiter Hauptbestandteil vorhanden ist, eignet sich nicht gut als Bezugselement, obgleich der Fehler hier nicht so groß ist wie bei der Verwendung von Wolfram.

Im Schrifttum wird häufig empfohlen, Palladium als inneren Standard zu verwenden; wir versetzten daher unsere Proben mit 0,025% dieses Elements in Form von Chlorid, von Oxyd oder Nitratlösung und erhitzten wie üblich. Das Palladiumoxyd erhielten wir durch Schmelzen von Palladiumchlorid mit Natriumcarbonat in einem Porzellantiegel, die Nitratlösung durch Auflösen des Oxyds in Salpetersäure. In der nachstehenden Tafel sind den mittleren Fehlern der Nachweislinien die Fehler der Intensitätsquotienten gegenübergestellt, die auf die Palladiumlinie 3421,24 bezogen sind, wobei je 10 gleiche Proben zur Aufnahme gelangten.

Fehler	Cu	As	Cr	Pb	P	Pd	
I	10,4	20	16,2	5,7	16	37	Chlorid
Q	21,4	21	18,5	15	24	—	
I	5,9	3,9	6	4,9	3,3	20	Oxyd
Q	27	14	19,5	16,8	16	—	
I	7,5	7	4,9	7,2	9,5	35	Nitrat
Q	32	33	14,5	25	28	—	

Die Tabelle zeigt, daß der Fehler bei Verwendung von Pd als innerem Standard größer ist als ohne Verwendung eines Bezugselements. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, daß Pd mit den zu bestimmenden Elementen nicht genügend gleichartig verdampft und unter den gewählten Bedingungen selbst zu wenig reproduzierbar ist. In diesem Zusammenhang ist auch interessant, daß bei den Erhitzungsversuchen (S. 79) die Intensitäten der untersuchten Elemente, gegen die Erhitzungsdauer aufgetragen, etwa parallele

[3] *H. Kaiser* und *H. Specker*, Z. analyt. Chem. **149**, 46 (1955).

Kurven ergaben, während Pd einen ganz anderen Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Zeit, zeigte.

Wir prüften sodann die Verwendbarkeit von Silber als Bezugselement, welches durch sein seltenes Vorkommen, mittlere Flüchtigkeit und günstige Lage seiner Linien geeignet schien. Wir arbeiteten mit einem Zusatz von 0,05% Ag und benützten als Vergleichslinie für alle Elemente die Linie 3382,89, gemessen im geschwächten Teil des Spektrums, ohne Verwendung einer Untergrundkorrektur.

Zunächst benützten wir getrocknetes $AgNO_3$ zur Einwaage, das mit Ammonchlorid (vgl. S. 79) in 2 Stufen vermischt wurde, so daß die resultierende Mischung 0,2% Ag enthielt. Je 25 mg dieser Mischung füllten wir mit den Proben auf 100 mg auf, so daß in der fertigen Probe 0,05% Ag vorlagen. Die so gewonnenen Eichproben mit den auf S. 79 angegebenen Gehalten an Fremdelementen wurden nun mit 120 sec Belichtungszeit aufgenommen. Die erzielten Reproduzierbarkeiten, berechnet aus 21 Proben, sind in nachstehender Übersicht enthalten, wobei st das normale und s das geschwächte Spektrum bezeichnet.

Co		Ni		Cu	V	Sn	As	Vr	Pb
st	s	st	s	s	st	st	st	st	st
11,5	4,6	10	7,8	4,7	8,4	8,5	11	8,8	10,5

Diese befriedigenden Resultate, denen gute und geradlinige Eichkurven entsprechen, lassen sich jedoch nur mit frisch gemischtem Silbernitrat-Ammonchlorid erhalten, wie vergebliche Versuche zeigten, die einmal erhaltenen Ergebnisse zu reproduzieren. Bei Verwendung des gealterten Gemisches erhält man geänderte Kurven und viel schlechtere Reproduzierbarkeiten, welche auf die Bildung von AgCl zurückzuführen sind.

Um diese chemische Reaktion beim Aufbewahren zu vermeiden, versuchten wir zunächst, das Silber in Form von Silberwolframat zu verwenden. Diese Verbindung (hergestellt durch Fällung stöchiometrischer Mengen von Silbernitrat und Natriumwolframat) reagierte jedoch beim Verreiben in der Achatreibschale mit dem Ammonchlorid unter Freisetzung von Ammoniak und neigte zum Kleben an der Wand. Dagegen gelang es, Silbernitrat durch 6stdg. Erhitzen auf 500° C in einem Porzellantiegel auf reinem Wolframit zu fixieren. Das so erzeugte Wolframitpulver mit 8% Ag ließ sich nun leicht mit Ammonchlorid verdünnen und ergab nach Zumischung zu den Proben wie oben beschrieben gute Resultate, die auch bei Verwendung von länger aufbewahrtem Gemisch unverändert blieben. Allerdings war es nötig, die Belichtungszeit auf 180 sec zu erhöhen, um vollständige Verdampfung und damit gute Reproduzierbarkeit zu erzielen. Die Verdampfung des Silbers wird also durch die Fixierung auf dem Wolframit erschwert, wie leicht verständlich.

Ausführung der Analyse

Die Eichproben, welche 10 Elemente in 7 Konzentrationsstufen enthielten, waren nach S. 79 hergestellt worden; sie wurden mit 25% des oben beschriebenen Gemisches aus Ammonchlorid und silberhaltigem Wolframit mit 0,2% Ag in der Achatreibschale zusammengerieben, so daß der Silbergehalt der fertigen Mischung 0,05% betrug. Diese Proben nahmen wir unter den folgenden Bedingungen je dreimal auf: Gleichstromdauerbogen, 220 V, 35 Ohm (etwa 6 A), Elektroden RW III, Durchmesser 5 mm, Bohrung 2,5 mm breit und 2 mm tief, bis zum Rand mit Probe gefüllt, Belichtung 180 sec, Zwischenabbildung 4 mm, Spalt 0,01 mm, Quarzprisma, Wellenlänge 3500—2400 Å, Platte Perutz Gelb, Entwicklung wie auf S. 77.

Die photometrische Auswertung erfolgte wie auf S. 77 beschrieben mit einem Photometerspalt von 0,04 mm. Die Intensitäten der bereits früher (S. 78) beschriebenen Nachweislinien der Elemente wurden relativ zu der Silberlinie Ag 3382,89 bestimmt und der Logarithmus des Mittelwerts der drei Intensitätsquotienten jeder Konzentrationsstufe gegen den Logarithmus des Gehalts aufgetragen. In einigen Fällen wiesen die so erhaltenen Eichlinien eine Krümmung auf, die durch Korrektur auf restliche Verunreinigungen (vgl. [1]) beseitigt werden konnte.

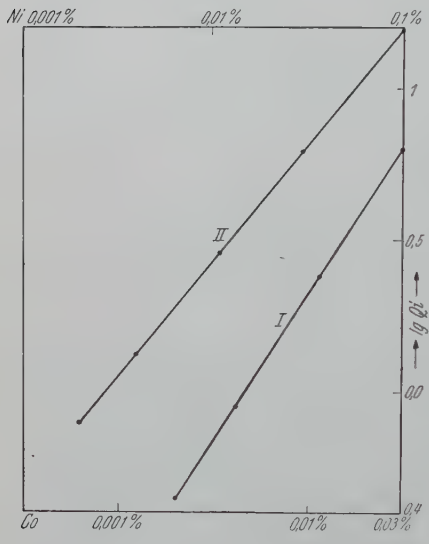


Abb. 1. I: Co 3453,50 II: Ni 3414,76

Die Abbildungen 1—5 zeigen die so erhaltenen Eichkurven nach Anbringung der Korrektur, wo dies nötig war. Aus der Tatsache der Geradlinigkeit der korrigierten Kurven darf auf die Eignung der gewählten Nachweislinien für das vorliegende Problem geschlossen werden. Im Falle des Molybdäns (Abb. 4) ist jedoch offenkundig, daß die Linie Mo 3170,34 Å nicht nur mit der verzeichneten schwachen Eisenlinie, sondern auch mit einer nicht bekannten kräftigen Wolframlinie von einer relativen Intensität von mindestens 15 koinzidiert (Skala nach *G. R. Harrison*). Zur Bestimmung dieses Elements ist daher nur die zwar koinzidenzfreie, jedoch schwächere Linie Mo 2816,15 II verwendbar. Besonders ungünstig liegt der Fall beim Phosphor, weil die einzige, verwendbar erscheinende Linie, P 2553,28, eine in den Tafeln ebenfalls nicht verzeichnete Eisen- oder Kobaltkoinzidenz besitzt (rel. Intensität etwa 5), so daß die Bestimmung dieses Elements in Wolframit offenbar nur nach vorheriger Anreicherung durchgeführt werden kann. Eine solche Vorbehandlung wäre auch bei Arsen angebracht, da die im direkten Verfahren erzielte Nachweisempfindlichkeit unbefriedigend ist; diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Der mittlere Fehler der spektralanalytischen Aufnahmen berechnete sich aus sämtlichen 21 Spektren (vgl. S. 80), soweit die Messung in allen

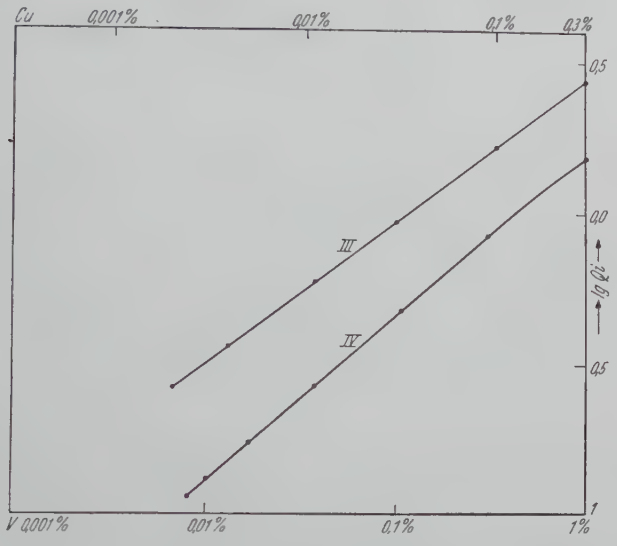


Abb. 2. III: Cu 3273,96 IV: V 3185,39

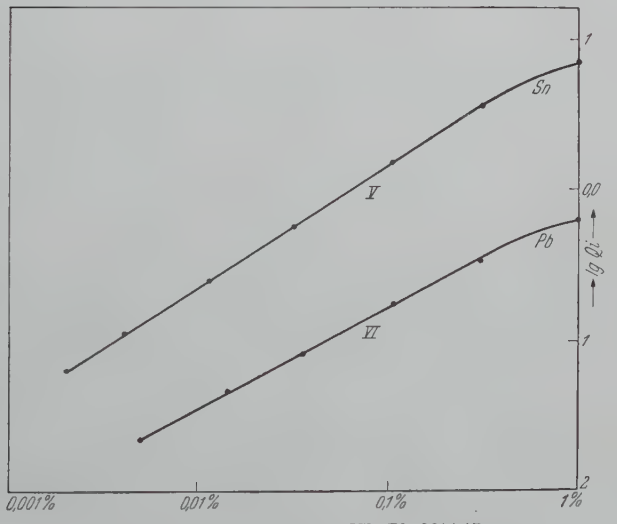


Abb. 3. V: Sn 3175,01 VI: Pb 2614,17

Stufen durchgeführt werden konnte; das bedeutet, daß auch die sehr starken und sehr schwachen Linien in die Rechnung einbezogen sind, um ein gutes Bild über die Zuverlässigkeit zu erhalten. Werden diese, sowie offen-

kundig herausfallende Messungen weggelassen, so lassen sich viel geringere Fehler berechnen.

Die folgende Tafel enthält in zusammenfassender Weise die Wellenlängen der verwendeten Nachweislinien, die gemessenen Punkte (die nicht

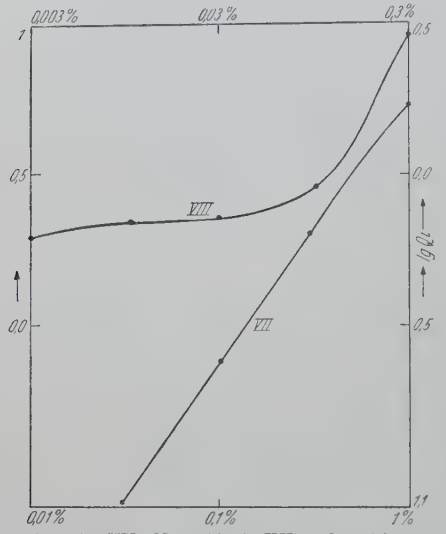


Abb. 4. VII: Mo 2816,15 VIII: Mo 3170,34

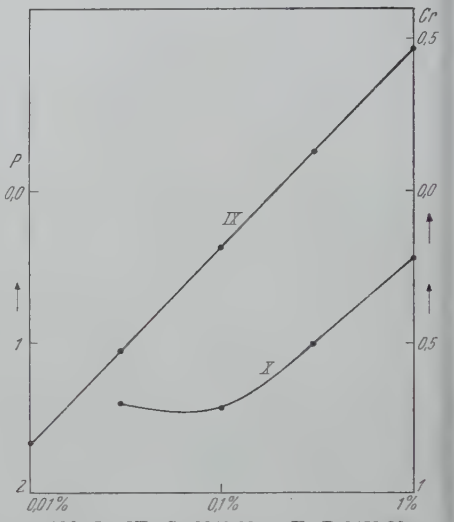


Abb. 5. IX: Cr 2849,83 X: P 2553,28

mit den Nachweisgrenzen zusammenfallen müssen), den mittleren Fehler aus sämtlichen Proben (st normales, s geschwächtes Spektrum), die Korrekturen sowie eine Diskussion der mutmaßlichen Ursache. Es sei daran erinnert, daß eine sehr schwache Koinzidenz eines Hauptbestandteils formal genauso korrigiert werden kann wie eine restliche Verunreinigung.

Element, Linie	Grenzen		Fehler		Korrektur	Bemerkung
	st	s	st	s		
Co 3453,50	0,03—0,001	0,3—0,03	10,5	3,6	0,001	restl. Verunreinig.
Ni 3414,76	0,1—0,001	0,3—0,1	6,5	6,0	0,001	restl. Verunreinig.
Cu 3273,96	—	0,3—0,001	—	4,0	0,001	restl. Verunreinig. u. aus der Kohle
V 3185,39	1—0,001	—	7,9	—	0,007	aus der Kohle
Sn 3175,01	1—0,001	—	10,5	—	—	—
Cr 2849,83	1—0,01	—	7,5	—	—	—
Mo 2816,15	1—0,03	—	6,1	—	—	—
Pb 2614,17	1—0,001	—	9,3	—	0,004	Fe 2614,18 3
As 2860,45	1—0,1		9,3	—	-	—

Zur weiteren Prüfung des Verfahrens wurden 5 Wolframitproben unter den obigen Bedingungen aufgenommen und ausgewertet. Das Ergebnis in Prozent zeigt die folgende Tabelle:

Probe	Cu		Mo		Co	Ni	Sn	As	Pb
I	0,1	Sp.	0,03	Sp.	0,001	—	1,5	0,1	0,038
II	0,24	0,25	0,03	Sp.	—	0,001	1,3	0,3	0,059
III	0,22	0,12	0,085	0,08	—	0,001	0,19	0,1	0,25
IV	0,1	0,09	0,03	n. b.	0,001	0,001	2	0,1	0,001
V	0,22	n. b.	0,03	n. b.	—	0,014	0,9	0,15	0,16

Chrom und Vanadium lagen bei allen Proben unter der Nachweisgrenze. Die untersuchten Minerale waren teilweise auch naßchemisch analysiert, wobei jedoch die Werte verschiedener Stellen für Arsen und Zinn zum Teil stark differierten, was durch die großen analytischen Schwierigkeiten bei der Bestimmung dieser Elemente erklärlich ist. Dagegen erschienen die Zahlen für Kupfer und Molybdän verhältnismäßig sicher, da diese Metalle chemisch recht zuverlässig zu bestimmen sind; die naßchemisch gefundenen Werte sind in der zweiten Spalte von Kupfer und Molybdän den spektrochemisch ermittelten gegenübergestellt.

Es ergibt sich also, daß das vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung geringer Mengen von Kobalt, Nickel, Kupfer, Vanadin, Zinn, Chrom, Molybdän und Blei in Wolframit für die meisten Fälle ausreichen dürfte; verbesserungsbedürftig erscheint die Nachweisgrenze des Arsens, während die Bestimmung von Phosphor noch ausgearbeitet werden muß.

Herrn Prof. Dr. *A. Brukl* danken wir herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine zahlreichen Ratschläge.

Über die Teilsysteme: TiC—HfC und ZrC—HfC

(Vorläufige Mitteilung)

Von

H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und **C. Brukl**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien und der Metallwerk Plansee AG., Reutte, Tirol

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. Januar 1959)

Die Monokarbide: TiC—HfC und ZrC—HfC bilden lückenlose Mischreihen.

In den letzten Jahren wurde im Zuge der Feinreinigung von Zirkonium für den Reaktorbau zugleich Hafnium, z. B. in Form seines Oxydes, leichter verfügbar. Es konnten daher Arbeiten über die bis jetzt noch nicht untersuchten Karbidpaare von hochschmelzenden Metallen mit HfC in Angriff genommen werden[1]. Über das Verhalten der Karbide der 4 a-Metalle wird zunächst berichtet.

Nach den Untersuchungen von *H. Nowotny* und *R. Kieffer*[2] hat man, da die Volumbedingung erfüllt ist, mit einem lückenlosen Übergang in beiden Teilsystemen: HfC—TiC und HfC—ZrC zu rechnen. Zur Prüfung wurden Ansätze mit 20, 40, 60 und 80 Mol% HfC, Rest TiC bzw. ZrC, wie früher unter Zusatz von 1% Co heißgepreßt und 4 Stdn. bei 2000° C im Kohlerohr unter Wasserstoff geglüht. Sämtliche auf diese Weise hergestellten Proben waren genügend homogenisiert; dies geht aus der klaren Dublettaufspaltung der Röntgeninterferenzen bei hohen Glanzwinkeln hervor. Die Karbide wurden durch Karburierung der Oxyde gewonnen; das so erhaltene Titanmonokarbid (C_{gesamt} 19,2%, C_{frei} 0,18%) hatte auf Grund der Gitterkonstantenmessung einen geringen Kohlenstoff-

[1] *H. Nowotny, E. Laube, R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, Mh. Chem. **89**, 701 (1958).

[2] *H. Nowotny* und *R. Kieffer*, Z. Metallkde **38**, 257 (1947).

defekt gemäß TiC_{1-x} mit: $a_w = 4{,}29_0\ kX\ .\ E.$ Die Anwesenheit von Sauerstoff, in Form von Ti(C, O) eingebaut, kann eher ausgeschlossen werden. Die in der Literatur angegebenen Gitterkonstanten von ZrC[3] (C_{gesamt} 11,85%, C_{frei} 0,5%) weisen auf einen schmalen homogenen Bereich hin: der höchste Wert darunter, entsprechend 50 Atom% C, von $4{,}68_6\ kX \cdot E.$ weist in Übereinstimmung mit dem von uns an üblichem ZrC beobachteten auf einen Hf- bzw. HfC-Gehalt (2—4%) hin. Tatsächlich wurde für eine Hf-freie ZrC-Probe eine merklich niedrigere Gitterkonstante[1] gefunden. Allerdings haben Kohlenstoffdefekt bzw. Sauerstoffeinbau ebenfalls eine Abnahme der Gitterkonstante zur Folge.

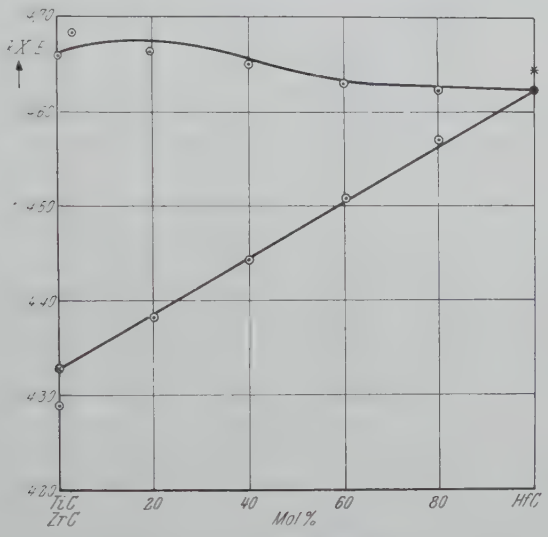


Abb. 1. Verlauf der Gitterkonstanten in den Teilsystemen TiC—HfC und ZrC—HfC
⊗ Gitterkonstante für TiC mit 50 Atom % C[4]
● Gitterkonstante von HfC mit Gitterdeffekt bzw. Sauerstoffeinbau
✱ Bisher größte beobachtete Gitterkonstante von HfC

Im Falle von HfC (C_{gesamt} 6,26%, C_{frei} 0,09%) erhielten wir auch verschiedene a_w-Werte je nach der Herstellungsart. Das durch Karburierung von HfO_2 mit Ruß (20 Min., 2200° C, Kohlerohr-Kurzschlußofen in H_2-Atmosphäre) erzeugte Karbid besaß eine erheblich kleinere Gitterkonstante: $a_w = 4{,}61_3\ kX \cdot E.$ als jenes, welches aus Hafniumhydrid und Kohlenstoff gewonnen wurde[5].

[3] Vgl. *M. Hansen*, Constitution of Binary Alloys, McGraw Hill Book Co. Inc. 1958.

[4] *I. Cadoff*, *J. P. Nielsen* und *E. Miller*, 2. Plansee-Seminar, Reutte, Tirol, 1955, S. 50.

[5] Bei *P. G. Cotter* und *J. A. Kohn*, J. Amer. Ceram. Soc. **37**, 415 (1954), wird ein Wert von 4,641 Å angegeben.

TiC—HfC und ZrC—HfC. In Abb. 1 sind die Parameter für die verschiedenen Proben eingetragen. Der Verlauf der Gitterkonstante mit der Konzentration zeigt eindeutig das Bestehen einer lückenlosen Mischreihe zwischen den Monokarbiden von Titan und Zirkonium mit HfC. Wegen des relativ ausgeprägten Kohlenstoffdefektes bei TiC läßt sich kein Schluß ziehen, ob ein Abweichen von der Additivität vorliegt; dagegen muß man nach Zuordnung der hohen a_w-Werte von „ZrC" zu einem Mischkarbid mit 2—4% HfC eine schwache Dilatation bei der Mischkristallbildung ZrC—HfC annehmen.

In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von *C. E. Ells* und *A. D. McQuillan*[6] interessant, nach welchen die Umwandlung α—β im System: Zr—Hf ein Minimum passieren soll. Dies gilt auch für das Schmelzen.[7]

---

[6] *C. E. Ells* und *A. D. McQuillan*, J. Inst. Met. **85**, 95 (1956).

[7] *I. I. Kornilow* und *P. B. Budberg*, Doklady Akad. Nauk USSR **119**, 942 (1958)

Die Synthese der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C)

Von

G. Billek und **E. F. Herrmann**

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 19. Dezember 1958)

Es wird eine neue Synthese der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure beschrieben. 4-Hydroxybenzaldehyd wird mit Hydantoin zum 4-Acetoxybenzal-hydantoin kondensiert, welches mit wäßr. Alkali quantitativ zur 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure gespalten werden kann. Die Verwendung von carbonylmarkiertem 4-Hydroxybenzaldehyd, dessen Synthese verbessert wurde, liefert die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C) auch in Millimoldimensionen in hoher Ausbeute. Die vordem bekannten Synthesen der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure sind für eine Markierung mit Radiokohlenstoff wenig geeignet.

Die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure steht im Zusammenhang mit dem Tyrosinstoffwechsel und wird für einen Leberfunktionstest herangezogen („Testacid", Chemiewerk Homburg). In jüngster Zeit fanden substituierte Phenylbrenztraubensäuren Beachtung, als *B. D. Davis*[1] bei der Biogenese der Aromaten in niederen Organismen nachweisen konnte, daß Phenylbrenztraubensäure als erste aromatische Verbindung dieser Reaktionsfolge gebildet und anschließend hydroxyliert und aminiert wird. Ein ähnlicher Weg wird auch für die Biogenese des aromatischen Grundkörpers des Lignins angenommen, wobei markierte Shikimisäure[2, 3] und Phenylbrenztraubensäure[4] bereits erfolgreich als Lignin-Vorstufen dienen konnten. Die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure wurde ferner von *G. Eberhardt* und *F. F. Nord*[5] aus dem Kulturmedium des holzzer-

[1] *U. Weiss, B. D. Davis* und *E. S. Mingioli*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5572 (1953).

[2] *S. A. Brown* und *A. C. Neish*, Nature **175**, 688 (1955).

[3] *G. Eberhardt* und *W. J. Schubert*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2835 (1956).

[4] *S. A. Brown* und *A. C. Neish*, Canad. J. Biochem. Physiol. **33**, 948 (1955).

[5] *G. Eberhardt* und *F. F. Nord*, Arch. Biochem. Biophys. **55**, 578 (1955).

störenden Pilzes *Lentinus lepideus* isoliert. Auf Grund ihrer strukturellen Verwandtschaft mit den Ligninbausteinen erhebt sich die Frage, ob diese Säure im Verlauf der Biogenese des Lignins eine Rolle spielt und welche. Zu diesem Zweck wurde von *F. F. Nord*[6] eine carboxyl-markierte 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(1-^{14}C) hergestellt. Diese Verbindung wurde mit hoher Einbaurate vom Lignin des Zuckerrohres aufgenommen. Weitere Aussagen waren jedoch infolge der ungünstigen Markierung der eingesetzten Säure nicht möglich.

Die in vorliegender Arbeit hergestellte kernnah markierte 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C) wurde von uns bei Versuchen mit der Fichte eingesetzt, wobei eine geringere Einbaurate als bei Zuckerrohr gefunden wurde. Die Markierung am kernnahen C-Atom der Seitenkette ermöglichte es, nach einem oxydativen Abbau des Lignins ein aktives Vanillin zu isolieren, welches eine im Vergleich zum Lignin nur geringe Aktivität besaß. Von der eingesetzten 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure ist demnach nur ein Bruchteil in die typischen Guajacylpropaneinheiten des Fichtenlignins umgewandelt worden[7]. Über diese Arbeiten wird demnächst berichtet werden[8].

Diese Diskrepanz gegenüber den Befunden von *F. F. Nord* wurde von *A. C. Neish*[9] geklärt. Demnach sollen sich *Gramineae* (z. B. Zuckerrohr) in bezug auf die Verwertung von 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure anders verhalten als die Fichte.

Die Synthese der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure

Trotz der vielfältigen Bedeutung der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure verlaufen die bis zu Beginn dieser Arbeit bekannten Synthesen unbefriedigend und sind für eine Markierung mit Radiokohlenstoff wenig geeignet.

Nach *O. Neubauer* und *K. Fromherz*[10] wird 4-Hydroxybenzaldehyd mit Hippursäure kondensiert, das Azlacton gespalten, die Benzoesäure abgetrennt und die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure als Natriumbisulfitverbindung isoliert. Die angegebenen Ausbeuten von 34% konnten nur bei großen Ansätzen erreicht werden.

Nach *J. A. Saul* und *V. M. Trikojus*[11] wird ein Azlacton aus 4-Hydroxy-

[6] *S. N. Acerbo, W. J. Schubert* und *F. F. Nord*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1990 (1958).

[7] *G. Billek*, IV. Internat. Congr. Biochem., Vienna 1958, Symposium II, (in press) London: Pergamon Press. 1959.

[8] *K. Kratzl* und *G. Billek*, unveröffentlicht.

[9] *A. C. Neish*, IV. Internat. Congr. Biochem., Vienna 1958, Symposium II (in press). London: Pergamon Press. 1959; *S. A. Brown, D. Wright* und *A. C. Neish*, Canad. J. Biochem. Physiol. **37**, 25 (1959).

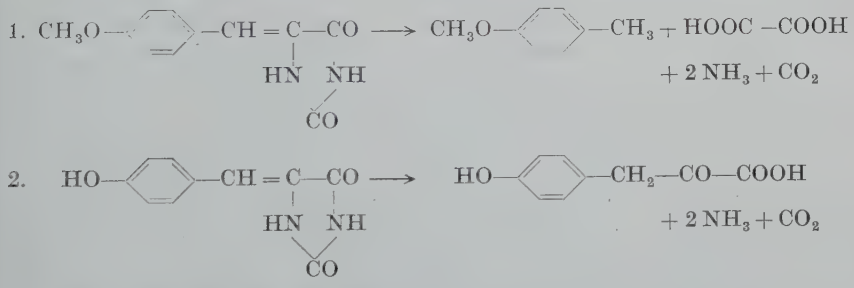
[10] *O. Neubauer* und *K. Fromherz*, Z. physiol. Chem. **70**, 326 (1911).

[11] *J. A. Saul* und *V. M. Trikojus*, Biochem. J. **42**, 80 (1948).

benzaldehyd und Acetursäure hergestellt und in zwei Stufen gespalten. Die von den Autoren angegebene Gesamtausbeute von 23% wurde nie erreicht. *F. F. Nord*[6] hat nach dieser Synthese erstmals eine 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(carboxyl-^{14}C) hergestellt, jedoch nur eine Gesamtausbeute von 9%, bezogen auf die eingesetzte Aktivität, erhalten.

M. Bergmann und *D. Delis*[12] kondensieren 4-Hydroxybenzaldehyd mit 3-Phenylhydantoin zum 5-(4′-Hydroxybenzal)-3-phenylhydantoin und spalten mit 4 n Natronlauge zur 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure. Der bei der Spaltung entstehende Phenylharnstoff muß vor der Isolierung der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure abgetrennt werden. Die Gesamtausbeute beträgt etwa 40%.

Die Nachteile dieser Verfahren beruhen auf der Schwierigkeit des Abtrennens der Nebenprodukte von der unbeständigen und vor allem in unreinem Zustand zersetzlichen 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure. Deshalb haben wir das Kondensationsprodukt von 4-Hydroxybenzaldehyd und Hydantoin herangezogen, das bei der Spaltung neben der Ketosäure lediglich NH_3 und CO_2 liefert. Hierfür mußten hochkonzentrierte Alkalien verwendet werden, um eine vollständige Spaltung zu erzielen. Dies steht im Gegensatz zu der Feststellung von *H. R. Henze, W. B. Whitney* und *M. A. Eppright*[13], wonach aus derartig substituierten Hydantoinen durch Einwirkung konzentrierter Alkalien vorwiegend der Kohlenwasserstoff und Oxalsäure (Weg 1) gebildet werden; z. B. im Fall des Anisal-hydantoins. Diese Feststellung konnte bei Verbindungen ohne phenolische Hydroxylgruppe bestätigt werden. Bei Anwesenheit von freien oder alkalilabil substituierten Phenolgruppen hingegen verläuft die Spaltung ausschließlich nach Weg 2.



Diese Spaltung des aus carbonylmarkiertem 4-Hydroxybenzaldehyd hergestellten Hydantoins stellt einen einfachen Weg zur Synthese der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C) dar. Diese Methode[14] ist

[12] *M. Bergmann* und *D. Delis*, Ann. Chem. **458**, 76 (1927).

[13] *H. R. Henze, W. B. Whitney* und *M. A. Eppright*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 565 (1940).

[14] Österr. Patentanmeldung vom 30. 5. 1958, Z. 5 A 3824/58—1, Klasse 12 e_2.

auf breiterem Gebiet anwendbar, da man auch andere phenolische Arylbrenztraubensäuren nach dem gleichen Verfahren herstellen kann[15].

Eigenschaften

Die 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure ist in alkalischer Lösung außerordentlich oxydabel; sie zersetzt sich beim Stehen an der Luft in 2 n Natronlauge binnen weniger Stunden. Als Spaltstücke wurden vor allem 4-Hydroxybenzaldehyd neben 4-Hydroxybenzoesäure und Oxalsäure nachgewiesen.

In festem Zustand liegt die Säure in der Enolform vor. Beim Lösen in Wasser stellt sich langsam das Gleichgewicht mit der Ketoform ein. In alkalischem Bereich erfolgt rasche Umlagerung in die Ketoform, die sich nach Ansäuern erst allmählich wieder in die Enolform umlagert. Diese Erscheinungen konnten durch die verzögerte bzw. rasche Bildung eines 2,4-Dinitro-phenylhydrazons sowie durch Messung der Absorption im UV bewiesen werden. Dies bestätigt die Befunde von *W. E. Knox* und *B. M. Pitt*[16]. Dementsprechend werden zur Reinigung und Aufbewahrung von Lösungen sowie bei der Chromatographie der 4-Hydroxyphenylbrenztraubensäure stets verdünnte Säuren herangezogen[17].

Zur Synthese des 4-Hydroxybenzaldehyds-(carbonyl-^{14}C)

Die Synthese des 4-Hydroxybenzaldehyds-(carbonyl-^{14}C) wurde bereits von *K. Kratzl* und *G. Billek*[18] beschrieben. Mittlerweile konnte die Synthese der als Vorstufe dienenden 4-Benzyloxy-benzoesäure-(carboxyl-^{14}C) weitgehend verbessert werden, so daß Ausbeuten bis zu 80% erzielbar sind. Das 4-Benzyloxy-benzoylchlorid-(carbonyl-^{14}C) wurde wie üblich durch Umsetzung mit Thionylchlorid erhalten. Die Reduktion zum 4-Benzyloxy-benzaldehyd-(carbonyl-^{14}C) war bisher nach *Rosenmund* durchgeführt worden. Nach *H. C. Brown* und *R. F. McFarlin*[19] können Aldehyde aus den entsprechenden Säurechloriden einfacher mittels Lithium-tri-(tert.-butoxy)-aluminiumhydrid hergestellt werden. Dieses Verfahren ließ sich auch für die Synthese des 4-Hydroxybenzaldehyds erfolgreich anwenden. Die Ausbeute an eingesetzter Aktivität ist weitaus größer als bei der *Rosenmund*-Reduktion, da die nicht umgesetzte Säure zurückgewonnen werden kann.

Abschließend wird die vollständige Synthese der 4-Hydroxyphenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C) formelmäßig wiedergegeben:

---

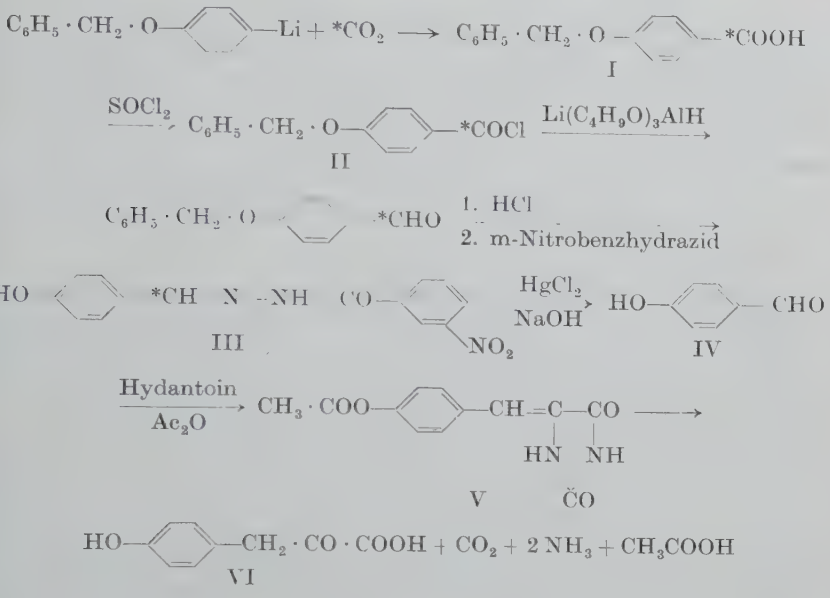
[15] *G. Billek*, unveröffentlicht.

[16] *W. E. Knox* und *B. M. Pitt*, *J. biol. Chem.* **225**, 675 (1957).

[17] Nähere Angaben siehe *E. F. Herrmann*, Dissertation Univ. Wien, 1958.

[18] *K. Kratzl* und *G. Billek*, Mh. Chem. **85**, 845 (1954).

[19] *H. C. Brown* und *R. F. McFarlin*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 252 (1956).



Experimenteller Teil

4-Benzyloxy-benzoesäure-(carboxyl-^{14}C) (I): Die Umsetzung von 4-Jodphenyl-benzyläther mit n-Butyllithium zum 4-Lithium-phenyl-benzyläther sowie die anschließende Carboxylierung wird in einer Universalapparatur für Synthesen mit $^{14}CO_2$ durchgeführt[20].

Das Reaktionsgefäß wird mit 1,55 g (= 5 mMole) 4-Jodphenylbenzyläther[21] in 20 ml absol. Äther, der Kolben des Gasentwicklers mit 492 mg $BaCO_3$ (= 2,5 mMole) einer Aktivität von 1 mC und der Tropftrichter mit 10 ml konz. H_2SO_4 beschickt. Nun wird die Apparatur mit trockenem Stickstoff gespült, die magnetische Rührung eingeschaltet und die Lösung von 4-Jodphenyl-benzyläther mittels Trockeneis-Aceton gekühlt, wobei der 4-Jodphenyl-benzyläther auskristallisiert. Durch den Tropftrichter läßt man eine Lösung von 320 mg (= 5 mMole) Butyllithium[22] in Äther rasch zufließen. Die hellviolette Lösung wird ohne Entfernen des Kältebades 10 Min. gerührt und daraufhin sofort mit flüssiger Luft ausgefroren. Die gesamte Apparatur wird auf 0,001 Torr evakuiert, von der Pumpe abgeschaltet und die flüssige Luft durch ein Aceton-Trockeneis-Bad ersetzt.

Sobald sich das Gemisch hinreichend verflüssigt und die Rührung in Gang kommt, wird in der abgeschlossenen Apparatur das Kohlendioxyd binnen 5 Min. entwickelt. Um die letzten Reste Kohlendioxyd im Reaktionsgefäß

---

[20] *K. Kratzl* und *G. Billek*, Holzforschung **7**, 66 (1953); *M. Calvin*, Isotopic Carbon, S. 179 ff. New York: J. Wiley and Sons Inc. 1949; *G. Billek*, Atompraxis **4**, 270, 371 (1958).

[21] *D. Matheson* und *H. McCombie*, J. Chem. Soc. [London] **1931**, 1103.

[22] Organic Reactions, Bd. VI, S. 352.

zu kondensieren, wird dieses neuerlich mit flüssiger Luft gekühlt und das Zersetzungsgefäß mit siedendem Wasser erhitzt. Unter ständigem Rühren läßt man auf etwa 0° erwärmen.

Die Apparatur wird mit Stickstoff bis zu Normaldruck gefüllt, die hellviolette trübe Lösung mit 40 ml Äther verdünnt und mit 20 ml verd. HCl (1:1) versetzt. Die wäßr. Phase wird mit insgesamt 120 ml Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung mit 150 ml n KOH in mehreren Anteilen ausgezogen. Die Lösung des Kaliumsalzes wird filtriert, durch Erwärmen vom gelösten Äther befreit und mit HCl angesäuert. Ausb.: 428,5 mg (= 76%) vom Schmp.: 186—193°.

4-Benzyloxy-benzoylchlorid-(carbonyl-^{14}C) (II): 428,5 mg 4-Benzyloxybenzoesäure-(carboxyl-^{14}C) werden mit 3 ml frisch destilliertem Thionylchlorid in einem 50 ml-Rundkolben 1½ Stdn. auf 65° erwärmt. Man entfernt überschüssiges Thionylchlorid durch Überleiten eines Stickstoffstromes und trocknet über Natriumhydroxyd. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ; eine Reinigung ist zur weiteren Verarbeitung nicht nötig.

m-Nitrobenzhydrazon des 4-Hydroxy-benzaldehyds-(carbonyl-^{14}C) (III): 468 mg (= 1,9 mMole) 4-Benzyloxy-benzoylchlorid-(carbonyl-^{14}C) werden in 25 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst, mit flüssiger Luft eingefroren und rasch mit 966 mg (= 3,8 mMole) Lithium-tri-(tert.-butoxy)-aluminiumhydrid[19] überschichtet. Die flüssige Luft wird durch ein Trockeneis-Aceton-Kühlbad ersetzt und die magnetische Rührung eingeschaltet, wobei alsbald Verflüssigung des Kolbeninhaltes eintritt. Man läßt das Kühlbad innerhalb von 2 Stdn. auf ungefähr —10° erwärmen. Die nun klare Lösung wird mit 3 ml konz. HCl in 30 ml Wasser versetzt und mit insgesamt 75 ml Äther ausgeschüttelt. Die äther. Lösung wird mit 75 ml n KOH in mehreren Anteilen ausgeschüttelt. Durch Ansäuern dieser Lösung können ungefähr 50—55% reiner 4-Benzyloxy-benzoesäure-(carboxyl-^{14}C) zurückgewonnen werden. Die äther. Lösung des 4-Benzyloxy-benzaldehyds-(carbonyl-^{14}C) wird ohne Trocknen in einem hinreichend großen Rundkolben zur Trockne gedampft. Die anfallende halbflüssige Kristallmasse wird mit 75 ml Wasser und 75 ml konz. HCl versetzt, der Kolben mit einem absteigenden Kühler versehen und im Stickstoffstrom 1½ Stdn. zum Sieden erhitzt. Die filtrierte Lösung wird mit 40-proz. NaOH neutralisiert, mit einigen Tropfen Essigsäure angesäuert und noch heiß mit 500 mg m-Nitrobenzhydrazid in heißem Wasser gefällt. Nach guter Kühlung saugt man ab und erhält so 211 mg (= 39% d. Th.) vom Schmp. 282—284° (III).

4-Hydroxy-benzaldehyd-(carbonyl-^{14}C)[23] *(IV)*: 211 mg (= 0,74 mMole) m-Nitrobenzhydrazon werden in 20 ml 2 n NaOH gelöst, zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 2,96 ml (= 1,48 mMole) m/2 Quecksilber(II)-chlorid-Lösung (unter Zusatz von NaCl Bildung des leichter löslichen $Na_2[HgCl_4]$) versetzt. Hierbei wird unter Stickstoffentwicklung das Hydrazon rasch gespalten. Die erhaltene Lösung wird vom Quecksilber filtriert, auf pH = 7 gebracht und mit Äther erschöpfend extrahiert. Es werden so 90 mg (= 99% d. Th.) kristalliner 4-Hydroxy-benzaldehyd-(carbonyl-^{14}C) vom Schmp. 115—116° erhalten.

4-Acetoxybenzal-^{14}C-hydantoin (V): In einem kleinen Rundkolben werden 90 mg (= 0,737 mMole) 4-Hydroxybenzaldehyd-(carbonyl-^{14}C), 81 mg

[23] *H. Silbernagel*, Mh. Chem. **86**, 256 (1955).

(= 0,81 mMole) Hydantoin und 110 mg wasserfreies Natriumacetat mit 0,5 ml Essigsäureanhydrid 3 Stdn. im siedenden Wasserbad erhitzt. Danach wird das Reaktionsprodukt mit 2 ml Wasser übergossen und nach Zerkleinern des Kristallklumpens mehrere Stdn. bei Zimmertemperatur belassen. Die Ausbeute beträgt 180 mg (= 99% d. Th.) eines für die Weiterverarbeitung genügend reinen Produktes vom Schmp. 200—230°.

Eine inaktive Probe dieser Verbindung wurde aus Eisessig mit einem Schmp. von 236° erhalten.

$C_{12}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 58,53, H 4,09.
Gef. C 58,88, 58,77, H 4,27, 4,23.

4-Hydroxyphenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C) (VI): 180 mg 4-Acetoxy-benzal-^{14}C-hydantoin werden in einen dreifach tubulierten, mit Tropftrichter, Rückflußkühler und Gaseinleitungsrohr versehenen Rundkolben eingetragen. Unter Einleiten eines sauerstofffreien Stickstoffstromes läßt man 15 ml einer 40-proz. NaOH einfließen. Der Kolbeninhalt wird magnetisch gerührt und in einem Bad von 150—160° 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Unter ständigem Rühren und guter Kühlung werden 13 ml konz. HCl langsam zugesetzt; die Lösung wird mittels Natriumbicarbonat auf ein pH von etwa 7 gebracht. Eine mehrstündige Extraktion mit peroxydfreiem Äther entfernt Spuren phenolischer Verunreinigungen. Danach säuert man mit konz. HCl stark an und extrahiert neuerlich erschöpfend mit Äther. Die äther. Lösung wird ohne vorheriges Trocknen bei möglichst tiefer Temperatur abgedampft und der Rückstand im Exsikkator getrocknet. Der hellgelbe kristalline Rückstand wird in 10 Teilen Wasser gelöst (sehr langsame Lösung) und mit 1 Teil konz. HCl versetzt. Nach längerer Kühlung (mindestens 12 Stdn.) werden 79 mg (= 60% d. Th.) 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C) vom Schmp. 210—215° erhalten. Durch Kühlen der Mutterlauge wird eine zweite Fraktion gewonnen.

Für eine weitere Reinigung ist Lösen in 10 Teilen Eisessig und Versetzen mit 10 Teilen konz. HCl empfehlenswert; das Absaugen soll nach etwa 1stdg. Kühlen erfolgen.

Papierchromatographie: Für die Reinheitsprüfung bewährte sich die aufsteigende Papierchromatographie unter Verwendung von n-Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:1 als Steigflüssigkeit. Sprühreagens: diazotiertes p-Nitroanilin[24] bzw. 2,4-Dinitrophenylhydrazin (0,2% in 2 n HCl). Bei Verwendung von S & S 2043 b fanden wir folgende R_f-Werte: 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure 0,72, 4-Hydroxybenzaldehyd 0,87, 4-Hydroxybenzoesäure 0,86, 4-Hydroxy-phenylessigsäure 0,82. Unbekannte Zersetzungsprodukte der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure besaßen die R_f-Werte 0,0, 0,22 und 0,32.

Herrn Prof. Dr. *K. Kratzl* danken wir für sein stetes Interesse und wertvolle Diskussion. Der Österreichischen Gesellschaft für Holzforschung gilt unser Dank für die Unterstützung dieser Arbeit.

[24] *H. G. Bray, W. V. Thorpe* und *K. White*, Biochem. J. **46**, 271 (1950).

Reaktion von o-Chinolacetaten mit Diazoalkanen

Synthese von substituierten 7-Hydroxyindazolen

Von

F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller und **P. Klezl**

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 27. November 1958)

Addition von Diazoalkanen an in der 5-Stellung unsubstituierte o-Chinolacetate führt zu den bisher unbekannten „Primärprodukten" der allgemeinen Strukturen C, D und E(R_3 = H). Diese lassen sich, wenn auch R_4 = H, durch Abspaltung von AcOH, die entweder thermisch oder durch Alkali zu erzielen ist, leicht zu den in den Stellungen 3,4,5,6 substituierten 7-Hydroxyindazolen umwandeln. Wenn R_4 = Alkyl, tritt Aromatisierung des carbocyclischen Ringes nicht ein. Es bildet sich vielmehr unter N_2-Abspaltung vorwiegend ein in der 5-Stellung substituiertes o-Chinolacetat. Die Bildung der „Primärprodukte" ist auch abhängig von der Konstitution von R_4. Ein t-Butylrest z. B. verhindert die Addition von CH_2N_2.

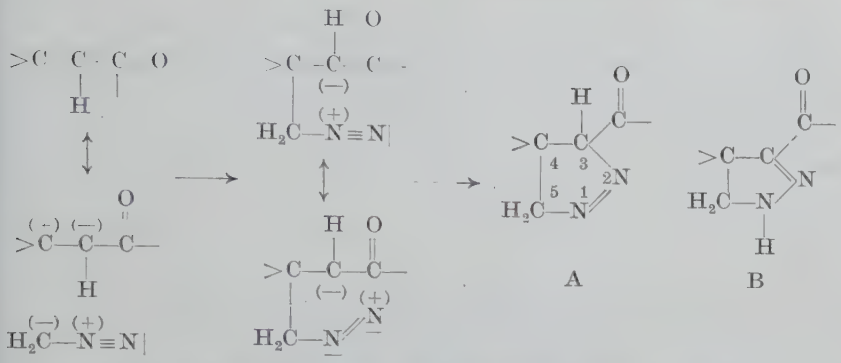
Auch p-Chinolacetate addieren, wie einige Vorversuche zeigten, entweder ein Mol oder, wie das Chinolacetat XI, zwei Mol Diazomethan.

Weiters wird in der Arbeit auf Fragen der Konstitution der „Primärprodukte", der 7-Hydroxyindazole und auf weitere Umwandlungen dieser Verbindungen eingegangen. Die sich ergebenden sterischen Probleme werden nicht erörtert.

Die Einwirkung von Diazoalkanen auf α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen wurde vor allem von *K. v. Auwers*[1] untersucht. Die mit Diazomethan gebildeten Δ^1-Pyrazoline A kann man sich nach einem Reaktionsmechanismus entstanden denken, wie ihn *Huisgen*[2] formulierte.

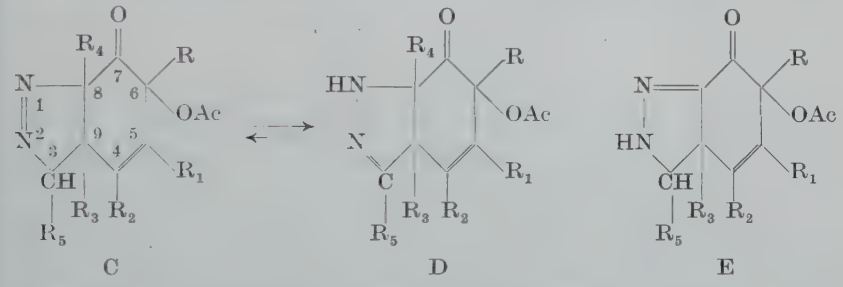
[1] a) *K. v. Auwers* und *O. Ungemach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1198 (1933); b) *K. v. Auwers* und *O. Ungemach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1205 (1933); c) *H. v. Pechmann* und *E. Burkard*, Ber. dtsch. chem. Ges. **33**, 3594 (1900).

[2] *R. Huisgen*, Angew. Chem. **67**, 447 (1955).



Die Δ^1-Pyrazoline A können sich entweder spontan oder durch Erwärmen in die Δ^2-Verbindungen B umlagern. Bei stärkerer thermischer Beanspruchung wird Stickstoff abgespalten und es entstehen — je nach der Konstitution des Pyrazolins — Cyclopropanderivate oder ungesättigte Verbindungen.

Auch das Dienonsystem der o-Chinolacetate sollte Diazoalkane entsprechend dem obigen Mechanismus addieren. Als primäre Reaktionsprodukte mit Diazomethan waren Verbindungen der allgemeinen Formeln C und D ($R_4 \neq H$, $R_5 = H$) bzw. E ($R_3 = R_5 = H$) vorauszusetzen, die bisher unbekannt waren. Sie sind Derivate eines Tetrahydroindazols.



Nach unseren Versuchen bilden additionsfähige Diazoalkane nur dann mit o-Chinolacetaten Verbindungen der Typen C, D und E, wenn $R_3 = H$. Das 2,5-Dimethyl-o-chinolacetat addiert ebenfalls Diazomethan, aber in 1,6-Stellung[3]. Dieses Verhalten entspricht den Beobachtungen von *v. Auwers*[4], der festgestellt hat, daß höhere Substitution am β-C-Atom des konjugierten Systems die Addition erschwert, wenn nicht gar verhindert.

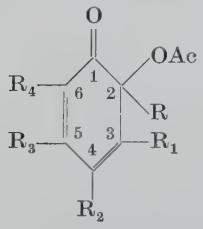
R, R_1, R_2 und R_4 können Alkyl- oder Arylreste sein. Bei unseren bisherigen Versuchen waren R_2 und R_4 CH_3-Gruppen. Es erschien

[3] Darauf wird in einer anderen Arbeit eingegangen.

[4] *K. v. Auwers* und *F. König*, Ann. Chem. **496**, 27 (1932).

möglich, daß bei raumbeanspruchenden Gruppen als R_4 oder solchen mit größerem Einfluß auf die Elektronenverteilung die Reaktion auch mit reaktionsfähigen Diazoalkanen ausbleibt. Ein orientierender Versuch zeigte, daß das 2-Methyl-6-t-butyl-o-chinolacetat Diazomethan nicht mehr addiert.

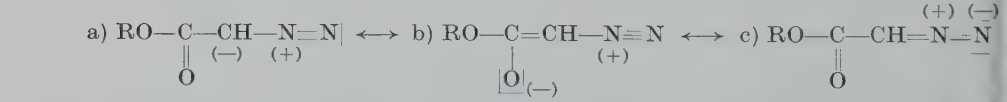
Wir haben an o-Chinolacetaten bisher die Verbindungen I—VII eingesetzt.



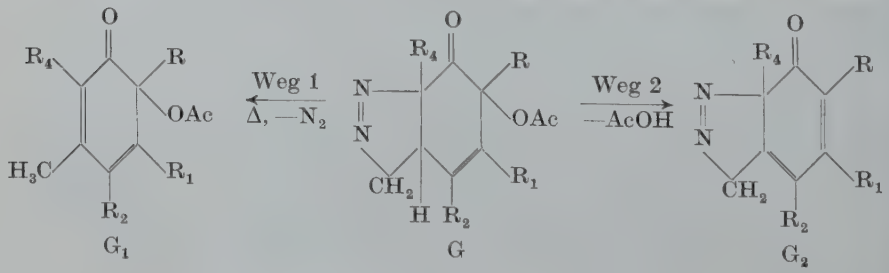
	Substituenten in den Stellungen
I: $R=CH_3$, $R_1=R_2=R_3=R_4=H$	2
II: $R=CH_3$, $R_1=R_2=R_3=H$, $R_4=C(CH_3)_3$	2, 6
III: $R=R_2=CH_3$, $R_1=R_3=R_4=H$	2, 4
IV: $R=R_1=CH_3$, $R_2=R_3=R_4=H$	2, 3
V: $R=C_2H_5$, $R_1=R_2=R_3=R_4=H$	2
VI: $R=C_6H_5$, $R_1=R_2=R_3=R_4=H$	2
VII: $R=R_2=R_4=CH_3$, $R_1=R_3=H$	2, 4, 6

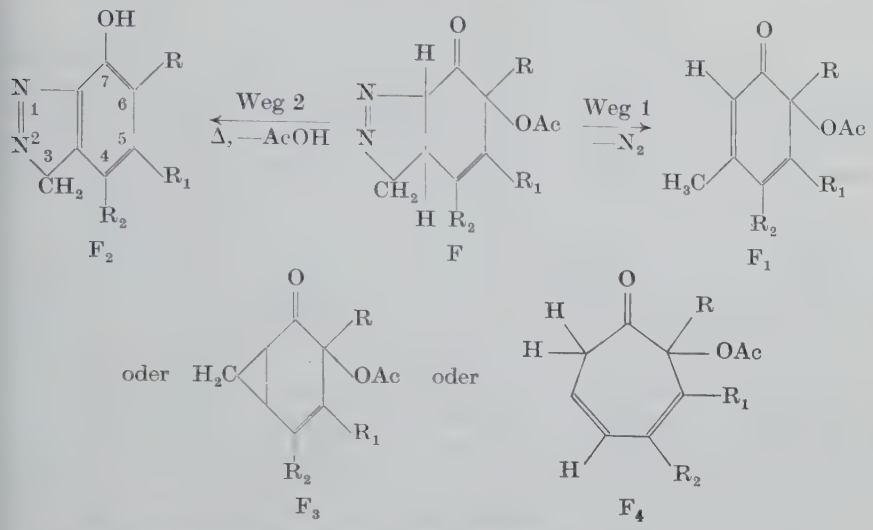
Von den bisher untersuchten Diazoalkanen $CHRN_2$ erwiesen sich als additionsfähig: R = H, CH_3, CH_2CH_3, $CH_2CH_2CH_3$, C_6H_5. Keine Addition erreichten wir mit Diazoessigester und Dimethyldiazomethan.

Bei ersterer Verbindung ist dies wohl nach *Huisgen*[2] auf die schwächere Basizität, bedingt durch ein stärkeres Gewicht der Grenzstruktur b, zurückzuführen. Im Falle des Dimethyldiazomethans tritt dessen Zersetzung rascher ein als die Addition.



Es war von Interesse, ob die „Primärprodukte" C bis E bei der thermischen Behandlung ein unterschiedliches Verhalten zeigen, je nachdem, ob $R_4 = H$ (Formel F) oder ein organischer Rest ist (Formel G). In beiden Fällen waren zum Unterschied von den bisher untersuchten Additionsprodukten von Diazoalkanen an α,β-ungesättigte Carbonylverbindungen formal zwei Reaktionswege denkbar, die wir für das mit CH_2N_2 gebildete „Primärprodukt" formulieren, ohne zunächst auf die Frage nach dessen genauer Konstitution eingehen zu wollen. Wir schreiben für die „Primärprodukte" eine der möglichen tautomeren Formeln:





Als Reaktionsprodukt von F war entweder ein in 5-Stellung methylsubstituiertes o-Chinolacetat F_1 — weniger wahrscheinlich F_3 oder F_4 — oder ein entsprechend substituiertes 7-Hydroxyindazol F_2 zu erwarten. Tatsächlich bildet sich aus XII in 95-proz. Ausbeute das 6-Methyl-7-hydroxyindazol XIII. Der Weg 1 wird also praktisch nicht beschritten.

Bei der thermischen Behandlung eines „Primärproduktes" der allgemeinen Konstitution G ($R_4 \neq H$) führen die beiden Reaktionswege entweder zu einer Verbindung der Konstitution G_2 oder zu einem o-Chinolacetat G_1. Der Versuch, an XXVII ausgeführt, zeigt, daß hier möglicherweise beide Wege beschritten werden, denn man findet nur eine abgespaltene N_2-Menge, die 83% der für den Weg 1 berechneten entspricht. Als Hauptreaktionsprodukt konnten wir dementsprechend aus XXVII das dem Weg 1 entsprechende Reaktionsprodukt XXVII c, ein in 5-Stellung methylsubstituiertes o-Chinolacetat fassen. Aus diesem gewinnt man leicht das entsprechende Phenol XXVII d, das in der m-Stellung *den* Substituenten trägt, der dem verwendeten Diazoalkan entspricht. Als Nebenprodukte wurden verschiedene phenolische Verbindungen in geringer Ausbeute isoliert.

Durch die bisher beschriebenen Versuche sind von den o-Chinolacetaten ausgehend zwei prinzipiell neue synthetische Wege eröffnet worden:

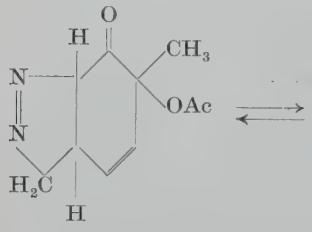
1. In die Reihe der 7-Hydroxyindazole, die mit den gemachten Einschränkungen in den Stellungen 3,4,5 und 6 alkyl- oder arylsubstituiert sein können. Die Synthese solcher Verbindungen auf den sonst beschriebenen Wegen ist zumindest viel umständlicher (vgl. die auf S. 102 beschriebene Synthese von XIII). Unbekannt waren bisher auch die „Pri-

märprodukte", d. s. die Additionsprodukte der Diazoalkane an o-Chinolacetate.

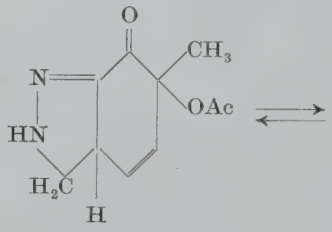
2. In die Reihe der in 5-Stellung substituierten o-Chinolacetate G_1 aus einem „Primärprodukt" der Konstitution G.

Wenden wir uns jetzt der Frage nach der genauen Konstitution des „Primärproduktes" XII, des Einwirkungsproduktes von Diazomethan auf I, zu, so sind, wenn man Enolstrukturen außer Betracht läßt, drei Tautomere: XII a,b,c möglich. Im IR-Spektrum treten Banden auf, die für eine zu einer Doppelbindung konjugierte C=O-Gruppe (1691 cm^{-1}) und eine N—H-Gruppe (3366 cm^{-1}) charakteristisch sind. Damit wird Formel XII b eines 6-Methyl-6-acetoxyl-$\Delta^{1,8}$-indazolons-(7) gestützt.

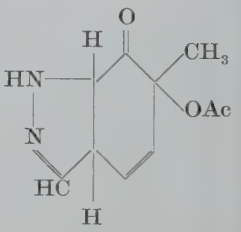
XII b enthält ebenso wie die beiden anderen Tautomeren asymmetrische C-Atome. Ob sich tatsächlich alle theoretisch möglichen Racemate bilden, wurde von uns nicht untersucht. Es ist aber möglich, weil aus den nicht kristallisierenden Mutterlaugen z. B. von XII durch Alkalibehandlung eine sehr gute Ausbeute an XIII gewonnen wird.



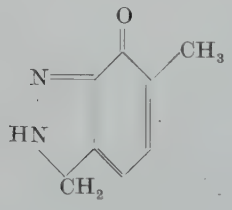
XII a



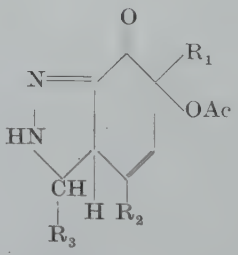
XII b

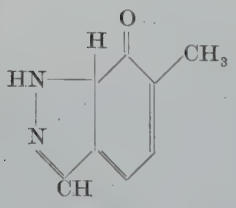


XII c



XII d





XII e

XII: $R_3 = H$
XIV: $R_3 = CH_3$
XVI: $R_3 = C_2H_5$
XVIII: $R_3 = n\text{-}C_3H_7$
XX: $R_3 = C_6H_5$

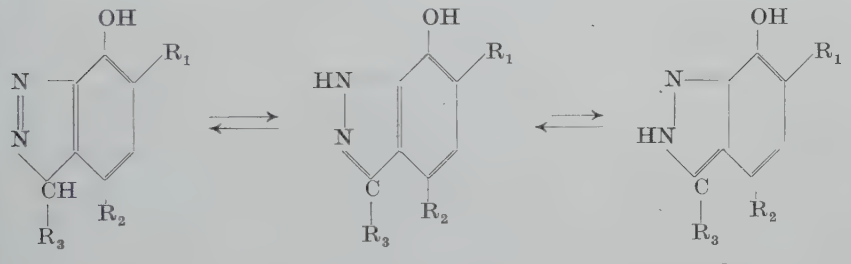
$R_1 = CH_3$, $R_2 = H$

XXII: $R_3 = H$, $R_1 = R_2 = CH_3$

Nicht vereinbar mit der Konstitution XII b erscheint zunächst der Ausfall der *Zerewitinoff*-Bestimmung, bei der drei Mole CH_4 statt eines gefunden wurden. Diese Tatsache findet wohl ihre Erklärung dadurch, daß durch das *Zerewitinoff*-Reagens Abspaltung von Essigsäure aus der Verbindung XII eintritt; so wird ein Mol CH_4 gebildet. Weiters ist es verständlich, daß das aus XII b oder c entstandene nicht isolierte Zwischenprodukt XII d oder e bei der Stabilisierung zu XIII zwei weitere Mol CH_4 liefert.

Eine XII b analoge Struktur wollen wir auch den rein dargestellten „Primärprodukten" XIV, XVI, XVIII, XX und XXII zuteilen, obwohl wir mit diesen keine entsprechenden Versuche oder Messungen angestellt haben. Sie erleiden aber thermisch oder mit Alkali die gleichen Umwandlungen, wie es oben für XII erwähnt wurde, d. h. sie liefern die entsprechend substituierten 7-Hydroxyindazole XIII, XV, XVII, XIX, XXI und XXIII. Das gleiche ist der Fall bei den nicht rein erhaltenen Primäraddukten von CH_2N_2 an IV, V und VI, denn es können die reinen 7-Hydroxyindazole XXIV, XXV und XXVI gewonnen werden.

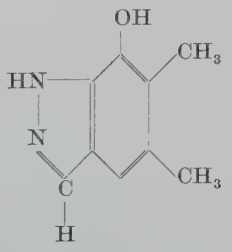
Auch für die aus den „Primärprodukten" durch die schon erwähnte thermische Behandlung, aber auch durch Einwirken von Laugen zu erhaltenden 7-Hydroxyindazole („Sekundärprodukte") sind drei tautomere Formen möglich:



XIII: $R_3 = H$
XV: $R_3 = CH_3$
XVII: $R_3 = C_2H_5$
XIX: $R_3 = n\text{-}C_3H_7$
XXI: $R_3 = C_6H_5$
} $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$

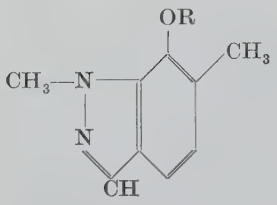
XXIII: $R_3 = H$, $R_1 = R_2 = CH_3$

XXIV: $R_1 = C_2H_5$
XXV: $R_1 = C_6H_5$
} $R_2 = R_3 = H$

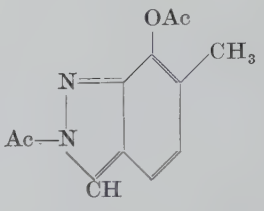


XXVI

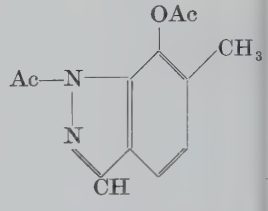
Das IR-Spektrum von XIII, in dem Banden auftreten, die für einen tetrasubstituierten Benzolring und eine OH-Gruppe sprechen, erlaubt keine Entscheidung zwischen XIII a und b, weil die typische N—H-Frequenz wegen der breiten O—H-Bande nicht mit Sicherheit erkannt werden kann. Der Ausfall der *Zerewitinoff*-Reaktion aber, bei der zwei



XIII d R = H XIII e R = CH_3



XIII f



XIII g

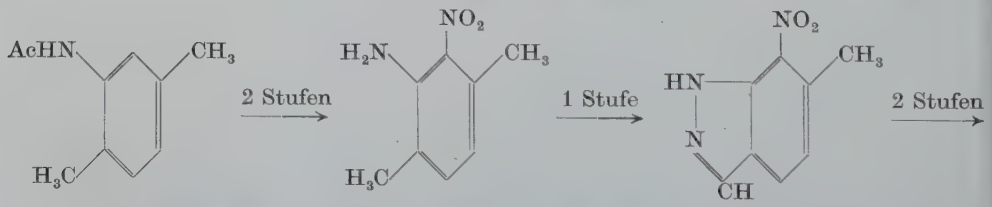
Mol CH_4 gefunden werden, legt die Formel XIII b nahe, die durch folgende Tatsachen näher bewiesen wird:

1. Das UV-Spektrum der Verbindung XIII zeigt sehr große Ähnlichkeit mit jenem des am N_1 monomethylierten 7-Hydroxy-6-methylindazols XIII d (vgl. Abb. 1).

2. Die Konstitution von XIII d ist durch das IR-Spektrum, in dem die für einen tetrasubstituierten Benzolring charakteristischen Banden vorhanden sind, eindeutig festgelegt. Es muß also ein 1-Methylderivat des 7-Hydroxy-6-methylindazols sein.

Mit Essigsäureanhydrid/Pyridin bildet XIII in der Kälte ein Monoacetat, in der Hitze ein labiles Diacetat vom Schmp. 125—126°. Dieses lagert sich bei längerem Erhitzen in ein stabiles Diacetat vom Schmp. 96—97° um, das auch aus XIII unter energischen Acetylierungsbedingungen erhalten werden kann. Bei der Acetylierung des Indazols erhielt *v. Auwers*[5] ebenfalls zwei isomere Acetate. Nach eingehenden Untersuchungen konnte er der tiefer schmelzenden stabilen Verbindung die Struktur des 1-Acetylindazols, der höher schmelzenden labilen Verbindung die des 2-Acetylindazols zuschreiben. Der von uns durchgeführte Vergleich der UV-Spektren der isomeren Diacetate von XIII mit jenen des 1- bzw. 2-Acetylindazols ergab, daß dem unbeständigeren Diacetat die Konstitution XIII f, dem beständigeren die Konstitution XIII g zukommt (vgl. Abb. 2).

Am 7-Hydroxy-6-methylindazol haben wir noch eine Erscheinung beobachtet, die den bisherigen Bearbeitern der 7-Hydroxyindazole



entgangen ist. Wird XIII, sowohl das auf dem durch die oben stehende Formelreihe angedeuteten Wege dargestellte als auch das aus XII erhal-

[5] *K. v. Auwers*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2081 (1925).

tene Präparat, erhitzt, so beobachtet man im Koflerapparat einen unscharfen Schmelzpunkt, der sich auch durch mehrere Reinigungsoperationen nicht

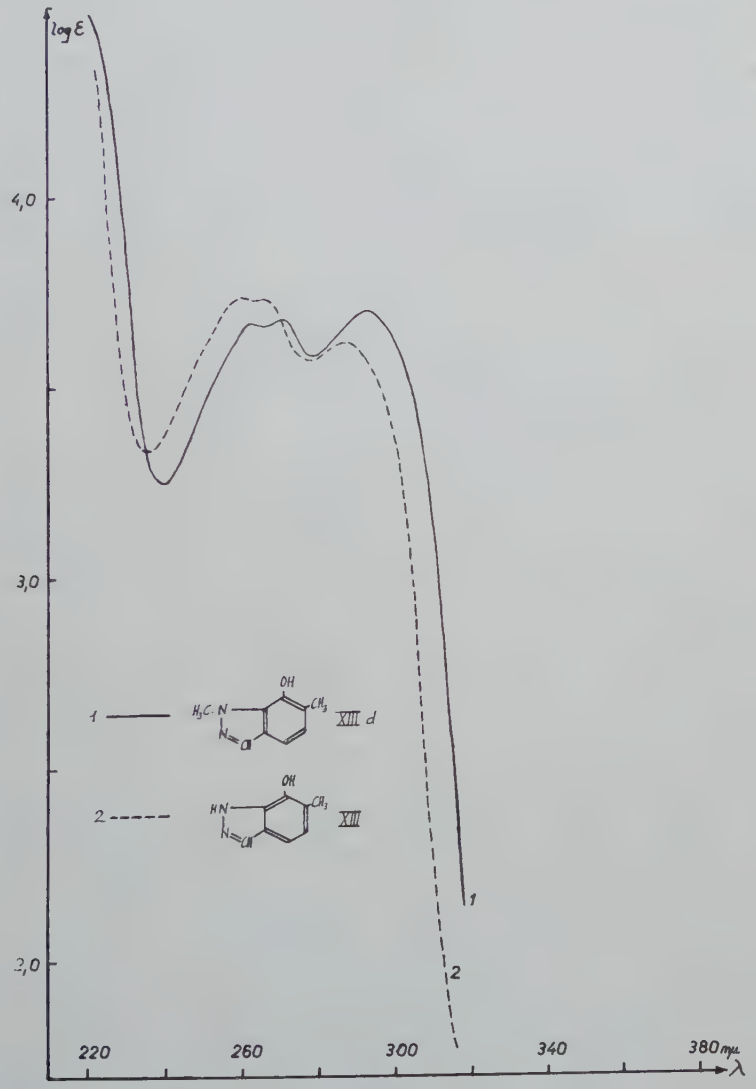


Abb. 1.

verbessern läßt. Erhitzt man auf höhere Temperaturen, so wird ab 200° die Schmelze vom Rande des Deckglases her wieder fest. Es handelt sich nicht um eine Polymorphie; die Kristalle zeigen andere analytische Resultate und ihre Bildung ist auf die Einwirkung von Luftsauerstoff zurückzuführen.

Sie bleibt aus, wenn man XIII in einer Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die Umwandlung von XIII in diese schwer rein zu erhaltenden und von uns

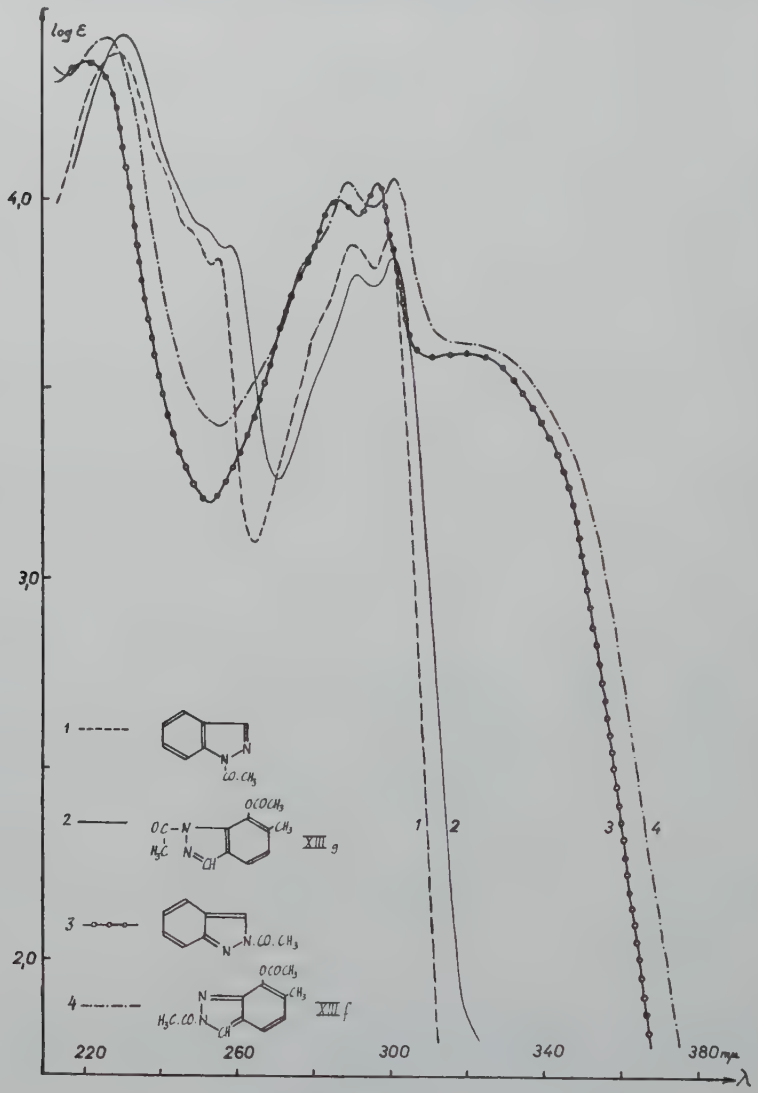
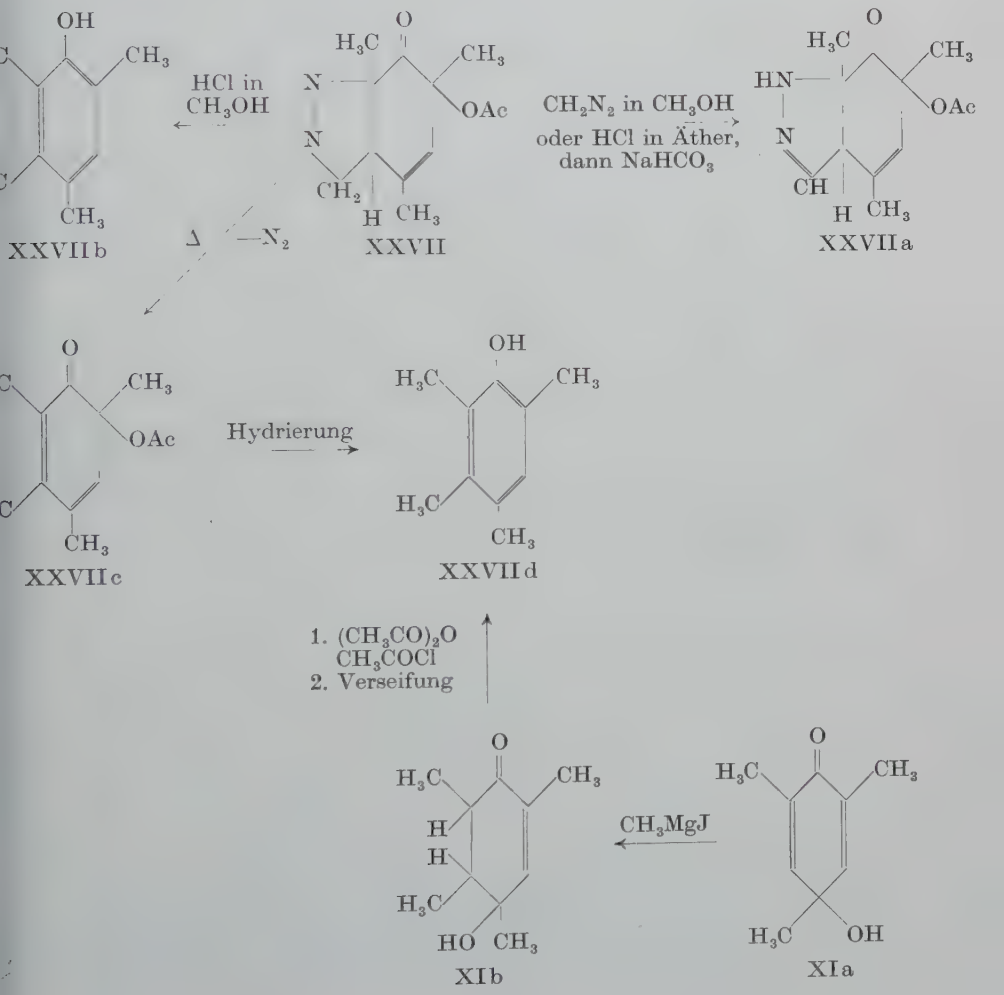


Abb. 2.

noch nicht näher untersuchten Verbindungen tritt auch beim 7-Hydroxyindazol und den Verbindungen XIII d, XVII, XXX und XXXII ein, nicht aber bei XXIII; sie ist also substitutionsabhängig. Die Untersuchungen an diesen „Tertiärprodukten" werden fortgesetzt.

Beim Umsatz eines in Stellung 6 substituierten o-Chinolacetates — es wurde VII gewählt — mit Diazomethan erhielten wir eine Verbindung der Molekularformel $C_{12}H_{16}N_2O_3$, die *Zerewitinoff*-negativ ist und auch mit Essigsäureanhydrid/Pyridin nicht acetylierbar ist. Ihr kommt also die Konstitution XXVII entsprechend der allgemeinen Formulierung G zu (Δ^1-Pyrazolinstruktur), womit auch die Säureunlöslichkeit und das IR-Spektrum, das keine N—H-Bande, aber eine solche für eine unkonjugierte C=O-Bindung aufweist, übereinstimmen. Auf die bei der thermischen Behandlung entstandenen Stoffe sind wir schon eingegangen; sie sind neben anderen Umsetzungsprodukten in dem folgenden Schema enthalten:



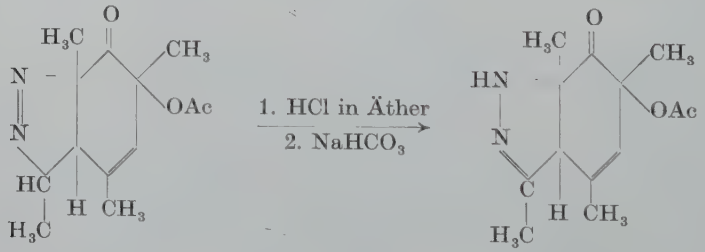
Die Umwandlung in die Δ^2-Pyrazolinstruktur XXVII a gelingt auf zwei sehr verschiedene Arten: 1. Wird XXVII in Methanol mit überschüssigem ätherischen Diazomethan behandelt, so entsteht ein basischer, bei 129° schmelzender Stoff der gleichen Zusammensetzung, der unzersetzt bei etwa 100° sublimiert. 2. Zum Chlorhydrat von XXVII a kommt man durch Behandlung von XXVII in trockenem Äther mit HCl-Gas. Aus dem Chlorhydrat läßt sich XXVII a mit $NaHCO_3$ in Freiheit setzen.

Daß die Konstitution XXVII a der richtige Ausdruck für die Verbindung ist, folgt aus der *Zerewitinoff*-Bestimmung, die ein Mol Methan liefert, und dem IR-Spektrum, in dem die bei 3341 cm^{-1} auftretende Bande eindeutig einer N—H-Gruppe zuzuordnen ist.

Die Verbindungen XXVII und XXVII a enthalten drei asymmetrische C-Atome. Wir können gegenwärtig weder sagen, ob auch die beiden anderen Racemate entstehen, noch Angaben über die Konfiguration der von uns erhaltenen Verbindungen machen.

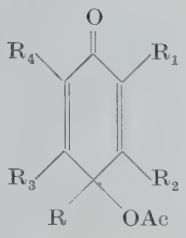
Wenn man XXVII mit HCl-Gas in Methanol behandelt, wird Stickstoff abgespalten, und man erhält Chlormethylmesitol XXVII b.

Dem durch Einwirkung von Diazoäthan auf VII erhaltenen Stoff der erwarteten Zusammensetzung $C_{13}H_{18}N_2O_3$ schreiben wir auf Grund der Unlöslichkeit in kalter Salzsäure, der negativen *Zerewitinoff*-Reaktion und des Fehlens einer N—H-Bande im IR-Spektrum die Konstitution XXVIII zu. Die thermische Zersetzung wurde noch nicht untersucht. In Übereinstimmung mit XXVII wandelt sich auch XXVIII mit HCl-Gas in Äther in das Chlorhydrat der Base XXVIII a um, die ein aktives H-Atom enthält und im IR-Spektrum die N—H-Frequenz zeigt. Unterschiede zwischen XXVII a und XXVIII a zeigen sich in der geringeren thermischen Stabilität von XXVIII a (Zers.-Pkt. 73°) und dem scheinbar komplizierteren Ablauf der HCl-Einwirkung in methanolischer Lösung.



XXVIII XXVIII a

Auch p-Chinolacetate reagieren mit Diazomethan. Wir haben bisher VIII, X und XI untersucht und uns auf einige orientierenden Versuche beschränkt.

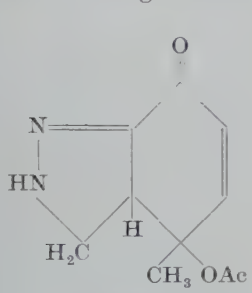


VIII: $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, $R = CH_3$
IX: in VIII an Stelle von AcH
X: $R_1 = R_3 = R_4 = H$, $R_2 = R = CH_3$
XI: $R_2 = R_3 = H$, $R_1 = R_4 = R = CH_3$

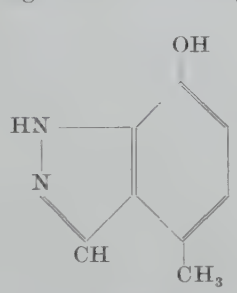
VIII liefert eine Verbindung $C_{10}H_{12}N_2O_3$, der wir auf Grund des IR-Spektrums die Konstitution XXIX zuteilen. Bei der Alkalibehandlung spaltet sie Essigsäure ab unter Bildung einer Verbindung der Bruttoformel $C_8H_8N_2O$, die nach ihren Eigenschaften das 4-Methyl-7-hydroxyindazol XXX darstellt.

X reagiert mit Diazomethan unter Bildung von XXXI.

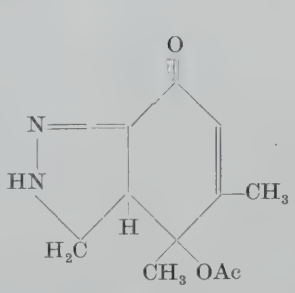
Während die bisher erwähnten o- und p-Chinolacetate nur ein Mol CH_2N_2 addieren, werden zwei Mol von XI addiert. Das „Primärprodukt" hat die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}N_4O_3$, und es muß ihm die Konstitution XXXIII zukommen. Die Verbindung ist unlöslich in Säuren und gibt einen negativen *Zerewitinoff*test.



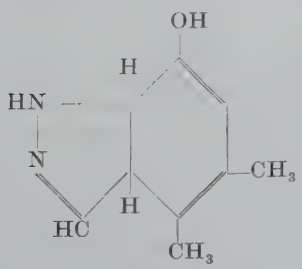
XXIX



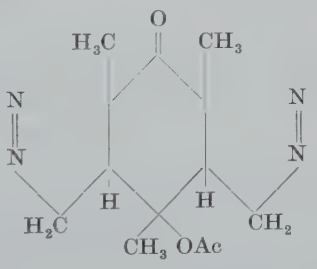
XXX



XXXI



XXXII



XXXIII

IX reagiert wohl mit Diazomethan, wir konnten aber keine definierten Verbindungen fassen. Es entstanden allem Anschein nach höher molekulare Verbindungen.

Die Analysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium (Dozent Dr. *G. Kainz*) des II. Chemischen Institutes ausgeführt. Für die Aufnahme und Diskussion der UV- und IR-Spektren danken wir Herrn Dr. *J. Derkosch*, Herrn *W. Kaltenegger* und Frl. *E. Rieger*.

Experimenteller Teil[6]

Allgemeines:

I. *Darstellung der Additionsprodukte („Primärprodukte") von Diazoalkanen an Chinolacetate*

Die Lösung des Chinolacetates (1 Mol) in absol. Äther wurde langsam zu einem Überschuß (3—4 Mol) einer äther. Diazoalkanlösung zugegeben[7].

Tabelle 1. Umsetzungen des

Diazoalkan	Reaktionsprodukt	Menge von I in g	Äther (ml)	Dauer der Reaktion	Ausb. (% d. Th.)
CH_2N_2	XII[1]	10	400	20 Stdn.	23,2
$C_2H_4N_2$	XIV[2]	1,5	270	24 Stdn.	20
$C_3H_6N_2$	XVI[2]	3	190	1 Std.	64
$C_4H_8N_2$	XVIII[2]	3	180	einige Tage	4,4
$C_6H_5N_2$	XX[2]	3,7	130	36 Stdn.	31,7
$N_2CHCOOR$ 6,9 g	Keine Reakt.	2,3	180	4 Tage	

[1] XII ist schwer löslich in C_6H_6, Äthanol, CCl_4. Umkrist. aus $CHCl_3$. Es gab bei der *Zerewitinoff*-bestimmung die 3 akt. H entspr. Menge CH_4. Aus der Mutterlauge von XII ließen sich durch Alkalibehandlung und nachfolgendes Einleiten von CO_2 etwa 3 g XIII erhalten.

Das Gesamtvolumen an Äther ist in den Tabellen 1—3 angegeben. Das Gemisch blieb dann eine bestimmte Zeit bei 0° stehen. Nach eventuellem Einengen erfolgte die Filtration und das Umlösen aus dem in den Tabellen 1—3 angegebenen Lösungsmittel. Die Schmpp. der farblosen Reaktionsprodukte wurden im Koflerapparat bestimmt. Die Chinolacetate wurden nach den üblichen Methoden[8] gewonnen. Die Darstellung des bisher nicht beschriebenen 2-Äthyl-o-chinolacetats wird hier mitgeteilt:

[6] Das ausführlichere exper. Material findet sich zum größten Teil in der Dissertation von *P. Klezl*, Wien, Universität, 1957.

[7] Die Darstellung der Diazoalkane erfolgte mit Ausnahme von Diazomethan und Diazoäthan nach *D. W. Adamson* und *J. Kenner* (J. chem. Soc. [London] **1937**, 1554). Die beiden ersten wurden aus Nitrosomethylharnstoff bzw. Nitrosoäthylharnstoff in der üblichen Weise hergestellt.

[8] z. B. *W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **88**, 1069 (1957).

Zu 53 g $Pb(OAc)_4$, die mit 20 ml Eisessig aufgeschlämmt waren, wurden 10 g 2-Äthylphenol in 10 ml Eisessig binnen 20 Min. zugetropft und die Temperatur durch Kühlung auf 15 –20° gehalten. Die Reaktionsmischung rührte man dann zweimal je eine ¼ Std. mit etwa 200 ml Äther, der nachher durch ein Faltenfilter filtriert und dreimal mit Wasser gewaschen wurde. Den Rückstand nach dem Abtreiben des Äthers und Eisessigs destillierten wir im Kugelrohr. Bei 75 - 85°/0,01 Torr geht ein rotes Öl über, das auch nach einer Redestillation als gelbes, schwer bewegliches Öl trotz Anreiben mit Petroläther und Kühlen mit CO_2-Schnee nicht zur Kristallisation zu bringen war.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66,66, H 6,66. Gef. C 65,36, H 6,59.

Das Öl dunkelt beim Stehen nach. Sein UV-Spektrum entspricht dem des 2-Methyl-o-chinolacetats. Bei einer chromatographischen Reinigung über neutralem Aluminiumoxydpulver (Woelm) scheint sich die Verbindung an der Säule zu zersetzen.

2-Methyl-o-chinolacetates I.

Schmp. °C (u. Zers.)	C		H		N	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
134	57,67	57,95	5,81	6,03	13,46	13,66
143—145	59,46	59,70	6,35	6,85	12,61	12,46
148—150	61,02	61,43	6,83	6,63	11,86	12,28
148—150	62,40	62,54	7,25	7,64	11,20	11,32
140—148	67,59	67,95	5,67	5,62	9,86	10,17

[2] Die Mutterlauge (ML) des Reaktionsproduktes wurde nicht näher untersucht; die Verbindung wurde aus CH_3OH umkrist.

Bei der katalyt. Hydrierung (Pd/Kohle/Alkohol) wird 1,03 Mol H_2 unter Bildung eines Phenols aufgenommen, das durch Umwandlung in die entspr. Phenoxyessigsäure (Schmp. 139—141°) und Misch-Schmp. mit dem 2-Äthylphenol identifiziert wurde.

Spezielles:

II. *Untersuchung der nach I erhaltenen Additionsprodukte („Primärprodukte"). Darstellung der 7-Hydroxyindazole („Sekundärprodukte")*

6-Methyl-7-hydroxyindazol (XIII) aus XII durch:

1. *Einwirkung von verd. Alkali.*

0,103 g (= 0,5 Mol) XII wurden in der Kälte mit 12 ml n/10 NaOH behandelt. Es trat rasche Lösung unter Gelbfärbung ein. Der nicht verbrauchte Anteil an Lauge wurde mit n/10 HCl potentiometrisch zurücktitriert. Der ermittelte Verbrauch an Lauge entsprach einer Essigsäureabspaltung von 112%.

Zur Isolierung der Reaktionsprodukte haben wir in die alkal. Lösung CO_2-Schnee eingetragen. Es fiel eine schwach gelb gefärbte Verbindung aus, die mehrmals mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wurde. Dieser

Tabelle 2. Umsetzung von

Art des Chinolacetates	Art des Reaktionsproduktes	Menge des Chinolacetates in g	Äther (ml)	Dauer der Reaktion (ganze Tage)	Ausb. % d. Th. Krist. aus Lsgm.
II[1]	Keine Reakt.	0,5	40	2	
III	XXII	2,0	50	2	58 $CHCl_3$
IV[2]	Öl	1,8	100	5	
V[2]	Öl	5	140	5	
VI[2]	Öl	5[4]	80	5	
VII[3]	XXVII[5]	6,5	180	3	56 CH_3OH
VII[6, 7]	XXVIII[5]	5,82	130	2	64 CH_3OH

[1] Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückerhalten.
[2] Es konnte kein krist. Produkt erhalten werden. Das rohe Reaktionsprodukt wurde ohne weitere Reinigung auf das entsprechende Indazolderivat verarbeitet.
[3] XXVII ist mit Pyridin und Essigsäureanhydrid nicht acetylierbar. Mit 2n HCl unter Gasentwicklung Bildung eines H_2O-unlöslichen Öles. Mit 1n NaOH tritt in der Wärme Lösung ein. VII liefert mit CH_2N_2 in Methanol andere Produkte.
[4] VI wurde erst in 120 ml Dioxan gelöst, dann in Äther umgesetzt.

Tabelle 3. Umsetzung von

Art des Chinolacetates	Art des Reaktionsproduktes	Menge des Chinolacetates in g	Äther (ml)	Dauer der Reaktion	Ausb. % d. Th.
VIII	XXIX[1]	1,7	50	48 Stdn.	66
IX	Kein def. Reakt.-prod.[2]	2,0	120	12 Stdn.	
X	XXXI[3]	5,0	130	24 Stdn.	61
XI	XXXIII[4]	3,9	140	5 Woch.	29

[1] XXIX wurde aus Alkohol umkrist.; es war in 2n HCl unter Rotfärbung, in 2n NaOH ohne Verfärbung lösl.; in C_6H_6 und CCl_4 schwer löslich.
[2] Das Reaktionsprodukt ist amorph und hellviolett. In der ML findet sich keine andere Substanz.

Stoff erwies sich auf Grund des Schmp. und der Mischprobe mit der weiter unten beschriebenen Verbindung XIII, die man bei der thermischen Umwandlung von XII erhält, als identisch. Die Ausbeute an XIII war quantitativ.

$C_8H_8N_2O$. Ber. C 64,83, H 5,45, N 18,92.
Gef. C 64,65, H 5,28, N 18,90.

XIII ist leicht löslich in 2 n NaOH, Methanol und Alkohol, mittelschwer löslich in verd. Säuren und in Wasser, schwer löslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Essigester. Wir haben versucht, die Verbindung XIII, deren

Diazomethan mit o-Chinolacetaten

Schmp. °C (u. Zers.)	C		H		N	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
138—140	59,46	59,85	6,35	6,36	12,61	12,66
100	60,98	61,32	6,83	7,00	11,86	12,22
147—148	62,36	62,18	7,25	7,01	11,20	11,50

[5] Die Verbindung besaß keinen akt. Wasserstoff (*Zerewitinoff*).
[6] XXVIII ist mit Pyridin und Essigsäureanhydrid nicht acetylierbar. Mit 2n HCl unter Gasentwicklung Bildung eines H_2O-unlöslichen Öles. Mit 1n NaOH in der Wärme Lösung. Einwirkung von HCl-Gas in abs. Äther führt, wie für XXVII auf Seite 115 beschrieben, zu einem Chlorhydrat vom Zersp. 110°, aus dem die freie Base vom Schmp. 73° (Zers.) erhältlich ist. Sie enthielt 1 akt. H-Atom.
[7] Bei diesem Versuch wurde Diazoäthan verwendet.

Diazomethan mit p-Chinolacetaten

Schmp. °C (u. Zers.)	C		H		N	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
170—72	57,66	57,77	5,81	6,17	13,46	13,90
153—55	59,46	59,87	6,35	6,46	12,60	12,19
158—62	56,08	56,10	6,52	6,42	20,14	20,57

Reaktionsprod. leicht H_2O-löslich. Weder durch Destill. noch durch Kristall. Gewinnung eines einheitlichen Reaktionsproduktes gelungen.
[3] Leicht löslich in $CHCl_3$ und C_2H_5OH.
[4] Die Verbindung enthält keinen akt. Wasserstoff (*Zerewitinoff*).

unscharfer Schmp. auf Inhomogenität hinwies, durch Umlösen aus Methanol, Xylol und Nitrobenzol sowie auch durch Umkristallisieren ihres Chlorhydrates aus Alkohol-Äther zu reinigen. Als beste Reinigungsmethode erwies sich jedoch die Überführung in das Diacetat XIII g und dessen nachfolgende Verseifung mit 10-proz. alkohol.-wäßriger Schwefelsäure mit anschließender Sublimation im Vak.

Zur *Acetylierung* wurden 3 g XIII in 10 ml absol. Pyridin gelöst und mit 20 ml Essigsäureanhydrid versetzt. Nach 6stdg. Stehen bei Zimmertemp. wurde das überschüssige Acetylierungsmittel bei 40°/20 mm abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 2,4 g. Zur Analyse wurde bei 140°/20 mm sublimiert. Schmp.: 174—176°, unscharf. Nach den Ergebnissen der Analyse und dem IR-Spektrum handelt es sich um das O-Monoacetat von XIII.

$C_{10}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 63,15, H 5,30, N 14,73, CH_3CO 22,64.
Gef. C 63,47, H 5,34, N 14,80, CH_3CO 23,04.

Zur Darstellung des Diacetates wurden 5 g XIII mit 20 ml Pyridin und 100 ml Essigsäureanhydrid bei Zimmertemp. 12 Stdn. stehengelassen und dann 3 Stdn. am siedenden Wasserbad erhitzt. Das Acetylierungsmittel wurde im Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb.: 3,4 g. Schmp.: 125—126°.

$C_{12}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 62,04, H 5,21, N 12,07, CH_3CO 37,08.
Gef. C 62,06, H 5,26, N 11,80, CH_3CO 36,60.

Nach dem UV-Spektrum kommt der Verbindung die Struktur des 6-Methyl-2-acetyl-7-acetoxylindazols XIII f zu. Sie läßt sich durch 8stdg. Erhitzen am siedenden Wasserbad mit Essigsäureanhydrid und Pyridin in ein Isomeres überführen, dem nach dem UV-Spektrum die Formel des 6-Methyl-1-acetyl-7-acetoxylindazols XIII g zuzuschreiben ist. Zur Analyse wurde die Verbindung bei 80°/20 mm sublimiert. Schmp.: 96—97°.

$C_{12}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 62,04, H 5,21, CH_3CO 37,08.
Gef. C 62,35, H 5,20, CH_3CO 36,76.

Auch XIII liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Pyridin am siedenden Wasserbad (8 Stdn.) direkt die Verbindung XIII g.

Zur *Verseifung* wurde 1 g Diacetat in 5 ml Methanol gelöst und mit 5 ml 10-proz. H_2SO_4 versetzt. Nach 2stdg. Rückflußerhitzen wurde der Alkohol im Vak. abdestilliert und das 6-Methyl-7-hydroxyindazol XIII mit Bicarbonat gefällt. Ausb.: 0,6 g.

Der Schmp. von XIII zeigt ein Intervall von 3—4°. Er läßt sich durch keine Reinigungsoperation verbessern. Auch das aus p-Xylidin dargestellte Vergleichspräparat[9] zeigt einen unscharfen Schmp. von 187—191°. Es gibt mit XIII keine Depression. Beim Schmelzen von XIII beobachtet man gleichzeitig unter dem Mikroskop ein Wiedererstarren. Bei 200° wird die Probe fast völlig fest. Wurde die Schmp.-Bestimmung in einem mit Stickstoff gespülten und dann evakuierten Schmp.-Röhrchen ausgeführt, konnte keine Rekristallisation beobachtet werden. Diese Umwandlung scheint also nur bei Anwesenheit von Luft bzw. Sauerstoff vor sich zu gehen.

2. *Thermische Umwandlung:*

Erhitzt man reines XII im Hochvak. über seinen Schmp., so erhält man unter Abspaltung von Essigsäure die Verbindung XIII in 93-proz. Ausbeute. Auch aus der äther. Mutterlauge von XII gelangt man durch Erhitzen im Hochvak. zur Verbindung XIII. Hier beträgt die Ausbeute allerdings nur 29%. Daneben erhält man noch 10% eines leicht flüchtigen gelben Öles; 40% bleiben als undestillierbarer Rückstand in der Endkugel zurück, während man in der Kältefalle 16% Eisessig findet. Dieser Versuch zeigt

[9] *R. R. Davies*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 2412.

also, daß bei der Einwirkung von Diazomethan auf I im rohen Reaktionsprodukt neben XII noch andere Verbindungen unbekannter Konstitution vorliegen.

Auch durch Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln (Nitrobenzol) wird eine Umwandlung von XII in XIII unter Essigsäureabspaltung beobachtet.

N-Methyl-derivat von XIII:

Zu 3 g XII, gelöst in 50 ml Methanol, wurden 130 ml einer Diazomethanlösung zutropfen gelassen. Nach dem Nachlassen der am Anfang lebhaften Gasentwicklung haben wir die Reaktionslösung $1^1/_2$ Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend dampften wir das Lösungsmittel ab und digerierten den Rückstand mit wenig Äther. Von ätherunlöslichen, schmierigen Bestandteilen wurde abfiltriert und der Ätherrückstand (3 g) der Destillation unterworfen. Bei 120—150°/0,002 Torr ließ sich ein gelbes, zähes Öl übertreiben, das leicht zur Kristallisation zu bringen war (0,5 g). Als Destillationsrückstand verblieb eine große Menge eines dunklen Harzes. Die Kristalle XIIId wurden durch Umlösen aus Benzol und durch Sublimation gereinigt (100 bis 120°/0,002 Torr). Schmp.: 145—148°.

$C_9H_{10}N_2O$. Ber. C 66,66, H 6,22, N 17,27.
Gef. C 66,97, H 6,22, N 17,08.

XIII d ist leicht löslich in verd. Säuren und Laugen. Beim Erhitzen über seinen Schmp. zeigt auch XIII d dieselben eigentümlichen Rekristallisationserscheinungen wie die Verbindung XIII.

Die Darstellung des *O,N-Dimethylderivates XIIIe* gelingt mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung. Man kann sowohl von XIII als auch von XIII d ausgehen. 0,3 g XIII wurden in 50 ml 10-proz. NaOH gelöst und mit 10 ml Dimethylsulfat, die in drei Portionen zugesetzt wurden, auf 50—60° erhitzt. Der Überschuß an Dimethylsulfat wurde durch Kochen mit überschüssiger Lauge zerstört. Das Methylierungsprodukt destillierte bei 80—90°/0,1 Torr als farbloses Öl, das in äther. Lösung mit trockenem HCl-Gas ein kristallisiertes Hydrochlorid vom Zers.-Pkt. 80—100° liefert, aus dem die farblose, ölige Base (XIII e) durch Bicarbonat in Freiheit gesetzt wurde. Ausb.: 90 mg.

$C_{10}H_{12}N_2O$. Ber. C 68,20, H 6,86, N 15,91.
Gef. C 68,60, H 6,91, N 16,24.

3,6-Dimethyl-7-hydroxyindazol (XV) aus XIV:

XIV gibt bei der Vakuumdestillation im Kugelrohr ein hellgelbes Öl, das beim Anreiben mit Äther zur Kristallisation zu bringen ist. Bei der anschließenden Sublimation bei 150—170°/0,005 Torr erhält man weiße Kristalle (XV), die von 160—167° schmelzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Methanol.

$C_9H_{10}N_2O$. Ber. C 66,66, H 6,22, N 17,27.
Gef. C 66,63, H 6,30, N 17,12.

6-Methyl-3-äthyl-7-hydroxyindazol (XVII) aus XVI:

XVI wurde im Kugelrohr destilliert. Bei 150—160°/0,002 Torr destilliert nebst etwas hellgrünem Öl, das nicht weiter untersucht wurde, eine weiße Substanz. Zur weiteren Reinigung wurde diese nochmals destilliert (XVII); Schmp. 153—160°. Bei 180—190° tritt unter O_2-Einwirkung Umwandlung in ein höher schmelzendes Produkt ein.

6-Methyl-3-n-propyl-7-hydroxyindazol (XIX) aus XVIII:

Bei der Kugelrohrdestillation von XVIII sublimiert nach wenig hellgrünem Vorlauf und Gasentwicklung bei 150° eine weiße, kristallisierbare Substanz (XIX), die von 175—187° schmilzt.

$C_{11}H_{14}N_2O$. Ber. C 69,47, H 7,42, N 14,73.
Gef. C 69,75, H 7,59, N 14,92.

6-Methyl-3-phenyl-7-hydroxyindazol (XXI) aus XX:

Zur Einwirkung von verd. Lauge wurden 0,3 g XX mit 10 ml Methanol bedeckt und mit 30 ml 1n NaOH in kleinen Portionen versetzt. Unter leichter Erwärmung erhielten wir zuerst eine klare, grüne Lösung, die bei weiterem Zusatz von NaOH eine gelbe Farbe annahm. Anschließend haben wir in diese Lösung CO_2-Schnee eingetragen, bis es zur Ausscheidung einer rötlichen, kristallisierten Fällung kam. Dieser Stoff wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen, bei 150°/0,005 Torr sublimiert und schließlich aus Benzol umkristallisiert. So erhält man XXI als farblose Kristalle vom Schmp. 188 bis 191° (Ausb.: 0,2 g). Leicht löslich in verd. Laugen, Methanol und Alkohol, mittelschwer löslich in verd. HCl.

$C_{14}H_{12}N_2O$. Ber. C 74,99, H 5,38, N 12,49.
Gef. C 75,12, H 5,47, N 12,44.

Diese Verbindung enthält 2 aktive Wasserstoffatome.

4,6-Dimethyl-7-hydroxyindazol (XXIII) aus XXII:

XXII wurde in 2n NaOH gelöst und dann mit CO_2-Schnee versetzt. Das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und getrocknet. Darauf wurden im Sublimierfinger (mit *Wilson*-Ringen) bei 150° 0,05 Torr leicht gelbliche Kristalle erhalten, die von 191—198° schmelzen und bis 220° nicht wieder erstarren (XXIII).

$C_9H_{10}N_2O$. Ber. C 66,66, H 6,22, N 17,27.
Gef. C 66,62, H 6,31, N 17,05.

In der folgenden Tabelle 4 sind die wichtigsten Daten über die 7-Hydroxyindazole enthalten, die

Tabelle 4

Art des			C		H		N	
Chinolacetates	7-Hydroxyindazols	Schmp. °C	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
IV	XXVI	155—170						
V	XXIV	132—136	66,66	66,86	6,22	6,34	17,27	17,18
VI	XXV	175—190	74,28	73,46	4,79	4,92	13,33	12,60
VIII	XXX	199—206[1]	65,27	65,14	5,48	5,54	19,05	19,46
X	XXXII	210—220[1]	66,66	67,01	6,22	6,31	17,27	17,14

[1] Aus der Schmelze wachsen bei Luftzutritt neue Kristalle an, die bei wesentlich höherer Temperatur schmelzen.

a) aus den nicht krist. erhaltenen Primärprodukten der o-Chinolacetate IV, V und VI,

b) aus den krist. Primärprodukten der p-Chinolacetate VIII, X und XI mit Diazomethan erhalten werden.

Wenn nicht besonders angegeben, wurde die Umwandlung durch Behandlung mit NaOH (wie oben bei XII beschrieben) erreicht. Die Reinigung erfolgte meist durch Sublimation.

Verbindung XXVII

1. *Umwandlung in XXVII a:*

a) Durch Einwirkung von HCl-Gas in absol. Äther:

In die Lösung von 0,5 g XXVII in 50 ml absol. Äther wurde ein Strom von trockenem HCl-Gas eingeleitet. Nach kurzer Zeit kam es zur Ausscheidung einer farblosen, kristallisierten Verbindung, von der die überstehende, mit HCl gesättigte äther. Lösung abdekantiert wurde. Diesen Stoff, der ionogen gebundenes Chlor enthielt und einen Zers.-Pkt. von 105–115° unter Stickstoffentwicklung zeigte, haben wir mit gesättigter $NaHCO_3$-Lösung behandelt. Nach Beendigung der CO_2-Entwicklung wurde die in Wasser schwer lösliche, freie Base ausgeäthert und nach dem Vertreiben des Äthers in schön kristallisiertem Zustand erhalten (XXVII a, Schmp. 129°, Sintern ab 125°).

$C_{12}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 60,98, H 6,83, N 11,86.
Gef. C 60,67, H 6,74, N 12,00.

Die Verbindung enthält 1 akt. Wasserstoffatom. XXVII a ist in 2n HCl löslich, in 1n NaOH in der Kälte unlöslich, in der Hitze unter starker Gelbfärbung löslich. XXVII a läßt sich aus Äther-Petroläther (1:1) umlösen und bei 0,005 Torr und 90—100° sublimieren.

b) Durch Einwirkung von Diazomethan in Methanol:

1,07 g XXVII, gelöst in 15 ml Methanol, wurden langsam zu 20 ml einer äther. Diazomethanlösung (aus 2 g Nitrosomethylharnstoff) zugetropft und 48 Stdn. bei Zimmertemp. im Tageslicht belassen. Anschließend wurden die Lösungsmittel im Vak. abgedampft, der Rückstand in wenig siedendem Äther gelöst und erkalten gelassen. Die ausgeschiedenen Kristalle (0,53 g) zeigten einen Schmp. von 130° (Sintern ab 127°) und gaben im Gemisch mit einem nach 1 a hergestellten Präparat keine Schmp.-Depression.

2. *Einwirkung von HCl-Gas (in absol. Methanol) auf XXVII:*

Die Lösung von 0,55 g XXXII in 30 ml absol. Methanol wurde mit trokkenem HCl-Gas gesättigt. Die entstandene klare, gelbe Lösung haben wir im Vak. abgedampft und den Abdampfrückstand mit 50 ml Äther digeriert, wobei ein gelbes, schmieriges Produkt ungelöst blieb. Die Ätherlösung hinterließ nach dem Abdampfen ein braunes Öl, das bei 90—110°/0,05 Torr 0,23 g eines farblosen, kristallisierten Produktes lieferte. Dieses wurde durch mehrmaliges Umlösen aus Petroläther und Cyclohexan und anschließende Sublimation gereinigt (XXVII b); Schmp. 132° (Sintern ab 130°).

$C_{10}H_{13}ClO$. Ber. Cl 19,21. Gef. Cl 18,68.

Diese Verbindung besitzt die Konstitution XXVII b, da sie im Gemisch mit synthet. Chlormethylmesitol[10] keine Depression des Schmelzpunktes ergab.

Bei der Einwirkung von wäßrig-alkohol. HCl und wäßriger Natronlauge trat ebenfalls Veränderung von XXVII ein. Die erhaltenen Reaktionsprodukte wurden aber nicht näher untersucht.

3. *Thermische Umwandlung von XXVII*:

a) Bestimmung der abgespaltenen Stickstoffmenge:

Ein waagrecht liegender Liebigkühler von 25 cm Länge und einer inneren Rohrweite von etwa 8 mm wurde einerseits über ein Schliffansatzstück (NS 14,5) mit einem Gummischlauch mit Quetschhahn an einen CO_2-Entwickler, andererseits mit einer Schliffverbindung über ein U-Rohr an ein Azotometer angeschlossen. Den Kühlmantel des Liebigkühlers haben wir mit einem Wasserdampfentwickler verbunden und das U-Rohr mit einer auf —20° gehaltenen Kältemischung umgeben. Ein mit einer gewogenen Substanzmenge beschicktes Glasschiffchen wurde dann in die dem CO_2-Entwickler zugewendete Hälfte des Kühlers eingebracht und nach dem Verdrängen der Luft mit CO_2 durch Einleiten von Wasserdampf in den Mantel des Kühlers auf 100° erhitzt. Der CO_2-Entwickler wurde bei voll geöffnetem Azotometerhahn so gedrosselt, daß 5—6 Blasen in 2 Sek. aufstiegen. 89,8 mg XXVII ergaben 7,09 ml Stickstoff (0°, 760 mm), das sind 83% der ber. Menge. Da 89,9 mg der Verbindung XXVII 10,65 mg Stickstoff enthalten, verblieben bei einer Stickstoffabspaltung von 83% 1,8 mg Stickstoff im thermischen Zersetzungsprodukt. Zusammen mit dem Gewicht der Probe nach dem Erhitzen (71,7 mg) errechnete sich für dieses ein Reststickstoffgehalt von 2,49%. Die Analyse lieferte 2,57%, womit die Genauigkeit der Bestimmung bewiesen ist. In dem eingeschalteten U-Rohr sammelte sich eine geringe Menge eines farblosen Öles, das mit Wasser in ein Titrierkölbchen gespült und mit n/10 NaOH gegen Phenolphthalein titriert wurde. Wir fanden einen Verbrauch von 1,08 ml n/10 Lauge, entsprechend einer Essigsäureabspaltung von 28,4% d. Th.

b) Untersuchung der thermischen Zersetzungsprodukte:

4 g XXVII wurden in einem Kugelrohr auf 100° erhitzt. Die Zersetzung der Substanz trat beim Schmelzen fast explosionsartig ein, so daß sie in kleinen Anteilen zu je 300 mg vorgenommen wurde. Das entstandene gelbbraune Öl wurde bei 0,5 mm Druck destilliert. Als Vorlauf wurden in der Kältefalle 0,31 g (= 30% d. Th.) Eisessig (mit n/10 NaOH titriert) erhalten. Ein zwischen 60 und 90° übergehendes farbloses Öl (320 mg) kristallisierte, wurde durch Misch-Schmp. als 2,3,4,6-Tetramethylphenol (XXVII d) erkannt und abgetrennt. Die Hauptmenge destillierte zwischen 100 und 130° (2,1 g). Aus dem noch stark stickstoffhältigen Destillationsrückstand ließen sich keine definierten Verbindungen erhalten.

Die zwischen 100 und 130° übergegangene Hauptfraktion wurde redestilliert. Von 90—105° gingen 1,7 g eines gelben Öles über, das nach längerer Zeit kristallisierte. Zur Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert und bei 70°/20 mm sublimiert (XXVII c). Schmp. 81—82°.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,19, H 7,74. Gef. C 69,45, H 7,93.

Die zwischen 110 und 125° siedenden Anteile (200 mg) erstarrten in der Vorlage zu farblosen Kristallen, die phenolische Eigenschaften zeigten; zur

[10] Für die Überlassung des Präparates danken wir Herrn Dr. *D. Delfs* von den Farbenfabriken Bayer, Leverkusen.

Analyse wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 81—82°. Depression mit XXVII c und XXVII d. Die Verbindung wurde nicht weiter untersucht.

$C_{12}H_{16}O_3$. Ber. C 69,19, H 7,74. Gef. C 69,56, H 7,99.

Darstellung von XXVII d aus XXVII c:

0,32 g (= 1,55 m Mol) XXVII c nahmen in 15 ml Alkohol (mit 10-proz. Pd-Kohle) in einer Wasserstoffatmosphäre in 2 Stdn. 52,0 ml Wasserstoff auf. (Berechnet: 37,1 ml für ein Mol H_2). Das Hydrierungsprodukt erwies sich als eine farblose, spontan kristallisierende Verbindung, die durch Destillation (60—80°/0,1 Torr) und Umlösen aus Petroläther gereinigt wurde (XXVII d); Schmp. 76—77°.

$C_{10}H_{14}O$. Ber. C 79,94, H 9,39. Gef. C 79,94, H 9,21.

Die Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid und Pyridin dargestellt, hat einen Schmp. von 40—41°.

Die Konstitution von XXVII d wurde durch Mischschmp. mit einem 2,3,4,6-Tetramethylphenol, das auf dem im folgenden beschriebenem Wege erhalten wurde, sichergestellt.

Die Lösung von 2,4 g 2,4,6-Trimethyl-p-chinol (XI a) (= 0,016 Mol) in 80 ml absol. Äther wurden in der schon früher mitgeteilten Arbeitsweise[11] mit 0,05 Mol CH_3MgBr, gelöst in 120 ml absol. Äther, umgesetzt. Die Reaktionslösung, in der sich ein farbloser Niederschlag gebildet hatte, wurde 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und mit gesätt. NH_4Cl-Lösung zersetzt. Das ölige Reaktionsprodukt lieferte bei seiner Destillation nach Abtrennung eines geringen Vorlaufes ein bei 80—100° 0,05 Torr übergehendes, zähes, rötliches Öl (1,85 g), das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte. Dieses aus einem Gemisch der Stereoisomeren der Formel XI b bestehende Öl ließ sich durch 3stdg. Kochen mit 3 ml Acetylchlorid und 3 ml Essigsäureanhydrid in das Acetat des 2,3,4,6-Tetramethylphenols XXVII d überführen, das nach Destillation (100—120°/0,1 Torr) sauer verseift wurde. Das freie Phenol haben wir durch Digerieren des rohen Verseifungsproduktes mit 20 ml 10-proz. NaOH abgetrennt, mit Säure ausgefällt, abfiltriert und durch Umlösen aus wenig Petroläther gereinigt; Schmp. 76° (Sintern ab 73°). Ausb.: 0,5 g (= 20% d. Th. bezogen auf das eingesetzte Chinol). Von *Nölting* und *Baumann*[12] wurde dieser Stoff als eine auf kompliziertem Wege dargestellte, bei 80—81° schmelzende Verbindung beschrieben.

---

[11] *E. Schinzel* und *F. Wessely*, Mh. Chem. **86**, 912 (1955).

[12] *E. Nölting* und *T. Baumann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 1150 (1885).

Über die Reaktion von $\Delta^{9,12}$-Linolsäureäthylester in Wasser. III. Mitt.

Gärungshemmung durch das wasserlösliche Reaktionsprodukt

(Kurze Mitteilung)

Von

E. Schauenstein und G. Schatz

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

(Eingegangen am 14. Januar 1959)

Dispergiert man $\Delta^{9,12}$-Äthyllinolat in destilliertem Wasser einige Stunden bei etwa 40°, so erhält man wasserlösliche Produkte. Ihre bisher ermittelten, wesentlichsten chemischen Charakteristika sind ihr Gehalt an konjugierten C=C-Bindungen, Hydroxyl- und Carboxylgruppen[1].

Diese Produkte zeigen, wie bereits kurz berichtet, in Versuchen mit gesunder Rattenleber überraschende biologische Eigenschaften, nämlich eine Hemmung des Sauerstoffverbrauches und der Glykogenolyse und eine Beschleunigung der Lipidoxydation um das Drei- bis Vierfache[2].

Eine Erklärungsmöglichkeit für die beiden erstgenannten Hemmwirkungen wäre entweder in einer Hemmung der glykolytischen Reaktionsfolge oder des „Glucose-Shunts" zu suchen.

Dagegen könnte eine primäre Hemmung der Atmungskette zwar wohl die Senkung des Sauerstoffverbrauches, nicht aber die verminderte Glykogenolyse erklären: Dies zeigten auch eigene Versuche mit KCN in kleinen Dosen, bei denen keinerlei merkbare Verminderung der Glykogenolyse auftrat[3].

Trifft nun tatsächlich die erstgenannte Erklärungsmöglichkeit zu, so wäre auch eine Hemmung der alkoholischen Hefegärung zu erwarten, was im folgenden untersucht werden sollte.

[1] *E. Schauenstein, H. Bayzer, J. Biheller* und *H. Gaisch*, Mh. Chem. **89**, 258 (1958).

[2] *E. Schauenstein, H. Bayzer* und *H. Krings*, Mh. Chem. **89**, 455 (1958).

[3] *E. Schauenstein* und *H. Bayzer*, bisher unveröffentl. Versuche.

Wir verwendeten gewöhnliche Backhefe, von der wir 0,06-proz. Suspensionen in der von *Braun* und *Flexner* angegebenen Nährlösung herstellten. Der Glucosezusatz betrug 1,1%. Diesen Suspensionen wurden wäßrige Lösungen des wasserlöslichen Reaktionsproduktes aus Äthyllinolat beigefügt, wobei zunächst wieder, wie bisher, das Produkt V b des bereits beschriebenen Arbeitsganges[1] verwendet wurde; (bei der weiteren präparativen Aufarbeitung des wasserlöslichen Reaktionsproduktes aus Äthyllinolat ist es inzwischen gelungen, eine einheitliche Substanz zu isolieren, die offenbar der eigentliche Träger aller bisher bei Präp. V b beobachteten biologischen Effekte ist. Darüber wird demnächst ausführlich berichtet werden).

Die Suspensionen wurden in die Reaktionsgefäße der *Warburg*-Apparatur (Fa. B. Braun, Melsungen) gefüllt und unter Stickstoff bei 37° der Gärung unterworfen, die manometrisch leicht und sehr genau gemessen werden konnte. Das Lösungsvolumen betrug stets 4,5 ml, das pH 4,5.

Es ergab sich bei allen Versuchen ausnahmslos eine eindeutige Hemmung der Hefegärung durch das Präparat V b. Die folgende Tabelle orientiert über das Ausmaß der festgestellten Effekte.

mg Subst. V b pro 4,5 ml Lösg.	Gärungshemmung in %	Fehlerbreite
0,23	2	
0,47	10	± 2
0,71	14	
0,94	44	± 9
2,3	93	± 1
4,7	89	± 2
7,1	83	
9,4	79	

Man sieht aus der Tabelle, daß die Hemmwirkung mit steigender Konzentration an Subst. V b rasch zunimmt, ein Maximum durchläuft und anschließend langsam wieder abnimmt.

Wenn auch eine Erklärung für dieses Wirkungsmaximum derzeit nicht gegeben werden kann, so scheint doch der Hinweis von Interesse, daß auch die Atmungshemmung der Leberzelle durch Subst. V b ein Wirkungsmaximum aufweist[3].

Um die festgestellte Hemmwirkung beurteilen zu können, muß die zur Erzielung der maximalen Wirkung notwendige Konzentration an Präp. V b in Molen pro Liter angegeben werden. Nach kryoskopischen Messungen liegt das Durchschnittsmolekulargewicht von Präp. V b bei rund 270. Daher beträgt die zur Erreichung des Maximaleffektes erforderliche Konzentration an Präp. V b angenähert $2 \cdot 10^{-3}$ Mol/l.

Nach *Damaschke* und *Mundt*[4] ist bei Hefesuspensionen eine Wirkung bei Hemmstoffkonzentrationen von $\leqq 0{,}01$ m/1 als Giftwirkung anzusehen, da oberhalb dieses Wertes sich bereits unspezifische, zum Teil rein osmotische Effekte bemerkbar machen.

Danach erscheint die Annahme einer spezifischen Wirkung von Präp. V b durchaus gerechtfertigt. Dies geht auch aus der Tatsache hervor, daß die Hemmwirkung keineswegs bei den wasserlöslichen Produkten aus allen mehrfach ungesättigten Fetten und Ölen auftritt: So blieben beispielsweise wasserlösliche Produkte aus Lebertran, die sonst die gleichen physikalischen und annähernd die gleichen chemischen Eigenschaften zeigten, völlig wirkungslos.

Die hiemit festgestellte Hemmung der Hefegärung durch Präp. V b legt die Annahme nahe, daß das Präparat tatsächlich die Glykolyse hemmt, die ja sowohl in Hefe, als auch in Tiergeweben in den wesentlichen Schritten analog verläuft.

Dies spricht für die erste der beiden eingangs erwähnten Erklärungsmöglichkeiten, wonach die primäre Wirkung von Präp. V b in einer Hemmung der Glykolyse besteht.

Zum weiteren Studium dieser Frage sind Versuche mit anderen glykolytischen Systemen, sowie mit wasserlöslichen Reaktionsprodukten aus Fettsäureestern mit mehr als zwei Doppelbindungen im Gange.

Wir erlauben uns, an dieser Stelle unseren wärmsten Dank auszusprechen: Der Österreichischen Akademie der Wissenschaften in Wien und der Nitritfabrik, G. m. b. H. & Co., Feldkirchen bei München, für die Gewährung von Forschungsstipendien, der Rockefeller Foundation, New York, für die Bereitstellung wertvoller Apparaturen.

[4] *H. Damaschke* und *H. P. Mundt*, Z. Naturforsch. **12 b**, 237 (1957).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2, und Verein Österr. Chemiker, Wien I, Eschenbachgasse 9. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. F. Kuffner, Wien IX, Währinger Straße 38. Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Wien VII, Kandlgasse 19-21.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Nowotny, H., Helga Auer-Welsbach, J. Bruss und **A. Kohl.** Ein Beitrag zur Mn_5Si_3-Struktur (D 8_8-Typ) 15

Nowotny, H., R. Kieffer, F. Benesovsky und **C. Brukl.** Über die Teilsysteme: TiC—HfC und ZrC—HfC (Vorläufige Mitt.) 86

Rossmanith, K. und **Z. G. Hanna.** Die spektralanalytische Bestimmung von Spurenelementen in Wolframiten 76

Wittmann, A., H. Nowotny und **N. Münster.** Untersuchungen an zeolithischen Germanaten 7

Organische Chemie und Biochemie

Berbalk, H. Die Papierelektrophorese ein- und mehrwertiger Alkohole; 5. Mitteilung zur Kenntnis der Elektrophorese 24

Billek, G. und **E. F. Herrmann.** Die Synthese der 4-Hydroxy-phenylbrenztraubensäure-(3-^{14}C) 89

Kratzl, K. und **K. Buchtela.** Zur Biogenese des Angiospermenlignins ... 1

Lipp, Maria, F. Dallacker und **Ingrid Meier zu Köcker.** Über die Addition von Schwefel und Selen an Isonitrile 41

Pöhm, M. Über die Methylierung des Cytisins in der jungen Goldregenpflanze 58

Schauenstein, E. und **G. Schatz.** Über die Reaktion von $\Delta^{9,12}$-Linolsäureäthylester in Wasser; III. Mitt.: Gärungshemmung durch das wasserlösliche Reaktionsprodukt (Kurze Mitt.) 118

Schurz, J., A. Ullrich und **H. Bayzer.** Das spektrale Verhalten einiger stickstoffhaltiger Heterocyclen 29

Wessely, F. und **H. Budzikiewicz.** Dien-Synthesen mit Chinolacetaten; II. Mitt.: Zur Synthese höher substituierter Phthalsäuren 62

Wessely, F., E. Schinzel, G. Spiteller und **P. Klezl.** Reaktionen von o-Chinolacetaten mit Diazoalkanen. Synthese von substituierten 7-Hydroxyindazolen 96

Ziegler, E. und **H. Junek.** Synthesen von Heterocyclen; 19. Mitt.: Reaktionen mit o-Hydroxy-acetophenonen 68

SPRINGER-VERLAG IN WIEN

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Progress in the Chemistry of Organic Natural Products. Progrès dans la chimie des substances organiques naturelles

Herausgegeben von **L. Zechmeister,** California Institute of Technology, Pasadena

Soeben erschien:

Sechzehnter Band: Mit 27 Abbildungen. VI, 226 Seiten. Gr.-8°. 1958.
S 222.—, DM 37.—, sfr. 37.90, $ 8.80
Ganzleinen S 240.—, DM 40.—, sfr. 41.—, $ 9.50

Inhaltsverzeichnis: **Freudenberg, K.,** und **K. Weinges.** Catechine, andere Hydroxy-flavane und Hydroxy-flavene. — **Wiesner, K.,** und **Z. Valenta.** Recent Progress in the Chemistry of the Aconite-Garrya Alkaloids. — **Tamelen, E. E. van.** Structural Chemistry of Actinomycetes Antibiotics. — **Bonner, J.** Protein Synthesis in Plants. — **Kuhn, H.** The Electron Gas Theory of the Color of Natural and Artificial Dyes: Problems and Principles.

Mikrochimica Acta

Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender internationaler Fachleute
Schriftleitung: **M. K. Zacherl,** Wien

Zuletzt erschien:

Jahrgang 1959, 1. Heft. (Abgeschlossen im Oktober 1958.) Mit 39 Abbildungen. 176 Seiten. 1959.

Inhaltsverzeichnis: **Yanagisawa, S., M. Seki, Y. Watanabe,** and **S. Nakamura.** Automatic Micro-Analytical Apparatus for the Determination of Gases in Metals. — **Onishi, H.** Spectrophotometric Determination of Traces of Gold with Rhodamine B. — **Schulek, E., J. Trompler** und **E. Pungor.** Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. V. — **Schulek, E., J. Trompler,** Frau **Lányi I. Konkoly Thege** und **E. Pungor.** Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VI. — **Weisz, H.** Eine Farbreaktion für Sulfation. — **Weisz, H.** Zum Nachweis von Barium und Strontium in einem Tropfen. — **Weisz, H.** Zum Nachweis von Calciumion. — **Weisz, H., M. B. Čelap** und **V. V. Almažan.** Ringofen-Tüpfelkolorimetrie mit Hilfe einer Silbersulfid-Standardskala. — **Feigl, F.,** and **V. Gentil.** Spot Test Detection of N-Cyano Compounds. — **Feigl, F., V. Gentil,** and **E. Jungreis.** Spot Test for Aliphatic and Aromatic Cyanides. — **Kainz, G.,** und **H. Huber.** Gaschromatographische Untersuchung des bei der Aminogruppenbestimmung nach van Slyke entstehenden Azotometergases. — **Jeannin, Y.,** et **C. Duval.** Sur le dosage gravimétrique du sulfate de baryum en présence de fer. — **Perpar, M., M. Tišler** und **Z. Vrbaški.** Beitrag zur Papierchromatographie aromatischer Nitroverbindungen. — **Prey, V., A. Kabil** und **H. Berbalk.** Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. II. — **Prey, V.,** und **A. Kabil.** Beiträge zur Papierchromatographie organischer Substanzen. III. — **Collom, W.,** and **P. L. Kirk.** Studies in the Semicontinuous Liquid Microextraction of Alkaloids and Barbiturates. — **Inglett, G. E., R. R. Miller,** and **J. P. Lodge.** Detection of Pollen Flavonoids by Fluorescence on Impregnated Papers. — **Magee, R. J.,** und **H. Spitzy.** Zur Hemmung der katalytischen Jodwirkung auf das System Cer(IV)-sulfat—arsenige Säure. — **Schüller, H.** Zur Kobaltbestimmung mit β-Nitroso-α-Naphthol. — **Spingler, H.,** und **F. Markert.** Gaschromatographische Mikrobestimmung von Formyl- und Acetylgruppen, insbesondere in Digitalisglykosiden. — **Ma, T. S.,** and **J. V. Earley.** Titanous Chloride as a Reagent for Quantitative Organic Microanalysis. — **Hegedüs, A. J.,** und **M. Dvorszky.** Kritisches zur turbidimetrischen Mikrobestimmung des Phosphors als Strychninphosphomolybdat. — **Hegedüs, A. J.,** und **M. Dvorszky.** Die schnelle Mikrobestimmung von Natrium, Kalium und Lithium in Gläsern mit dem Flammenphotometer (Kurze Mitteilung). — Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften. — Buchbesprechungen. — Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations.

Ab 1. Januar 1959 erweiterter Umfang (1000 Seiten jährlich in 6 Heften, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.
Jahresbezugspreis 1959: S 732.—, DM 122.—, sfr. 124.90, $ 29.—.

Zu beziehen durch Ihre Buchhandlung

Printed in Austria